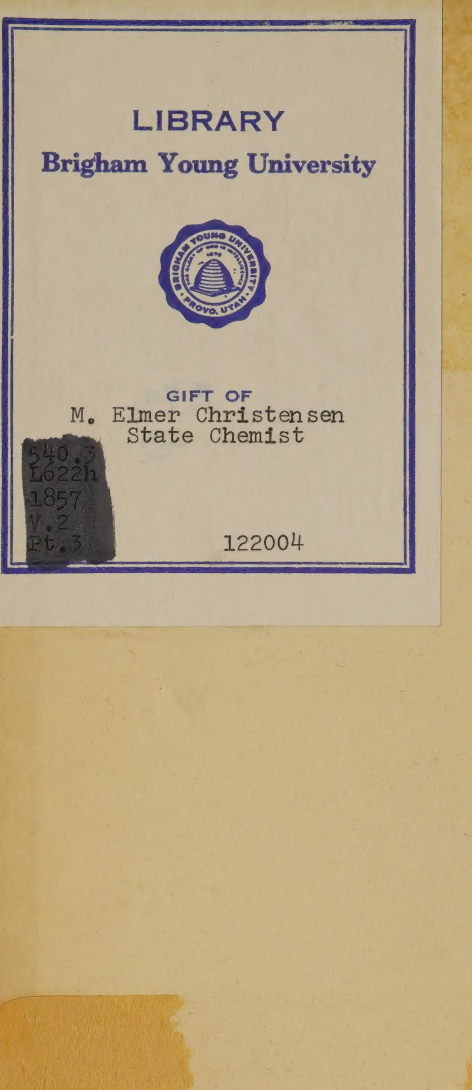
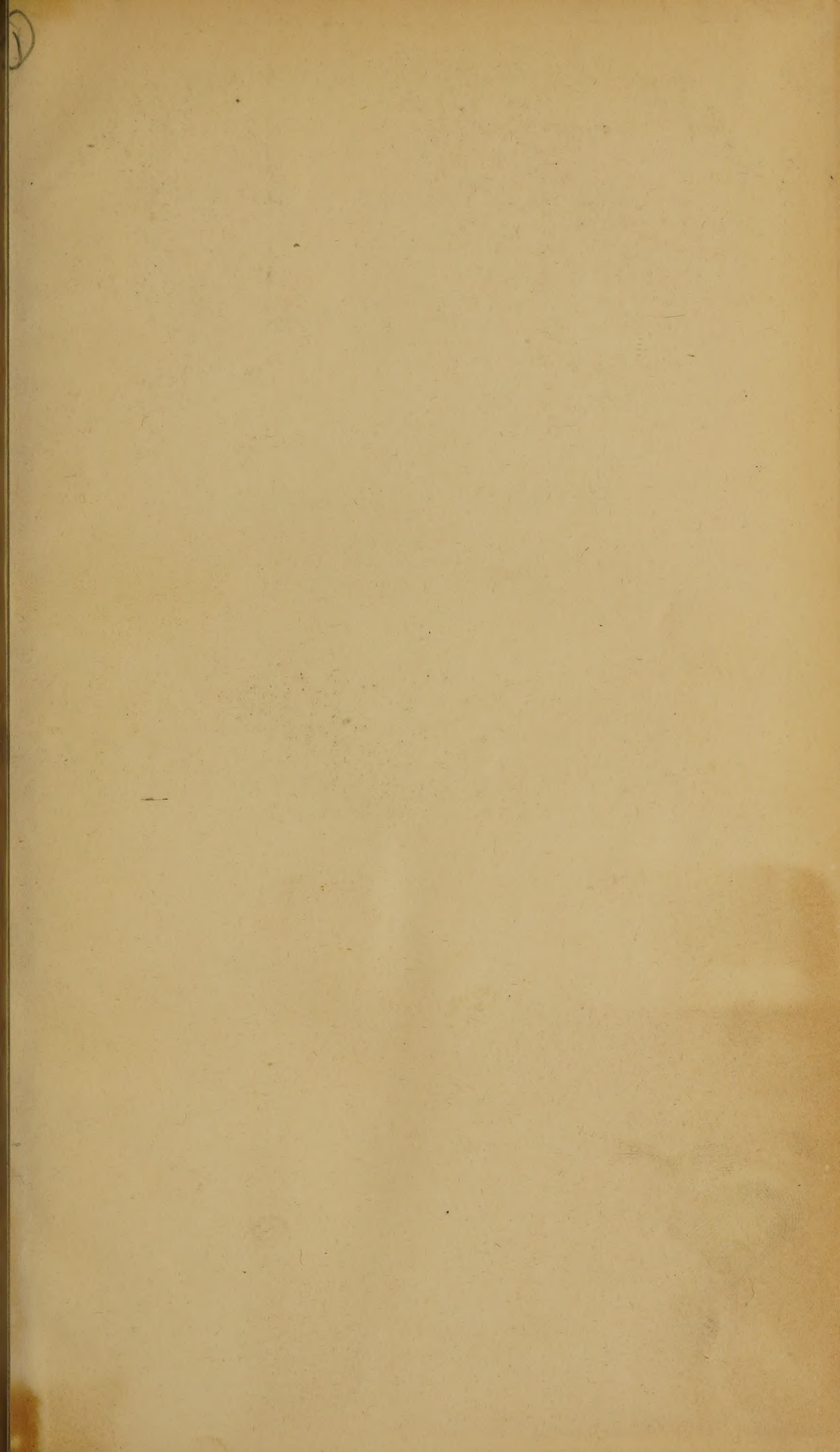










HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Begründet von

Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler,
Professoren an den Universitäten München, Berlin und Göttingen.

Zweite Auflage,

neu bearbeitet in Verbindung

mit mehren Gelehrten

und redigirt von

Dr. Hermann v. Fehling,
Professor der Chemie in Stuttgart.

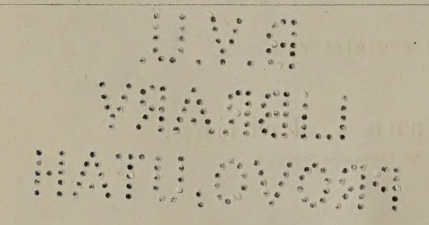
Zweiter Band.

Dritte Abtheilung.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1862.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in englischer, französischer und anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.



C.

Chryjod-Amid, Chryjod-Ammoniumoxyd, Chryjodin. — Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chrysamminsäure (s. d. Art., S. 5).

Chrysammamsäure, syn. Chrysammidinsäure (unter Chrysammid S. 2).

Chrysammalid, Chrysammelid, nennt Robiquet einen nicht näher beschriebenen Körper, von der Zusammensetzung der wasserfreien Chrysamminsäure, nach Schunck $C_{15}\,H_4\,(N\,O_4)_2\,O_4$, welches nach seiner Angabe durch Erhitzen sehr verdünnter Säure mit Chrysammidinsäure (s. S. 3), oder bei Einwirkung von siedender concentrirter Säure auf Chrysamminsäure entstehen soll.

Chrysammid, Chrysamminamid, Chrysammamsaures Ammoniumoxyd (Robiquet). Das Amid der Chrysamminsäure. Von Schunck[1]) entdeckt und von ihm, später von Mulder untersucht. Formel: $C_{14}\,H_3\,N_3\,O_{10} = N\,H_2\,.\,C_{14}\,H\,(N\,O_4)_2\,O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}\,H\,(N\,O_4)_2\,O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N$ d. i. ein primäres Amid der Chryaminsäure. Sckunck hatte ihm die Formel $C_{30}\,H_{10}\,N_7\,O_{23}$, oder $C_{28}\,H_{10}\,N_7\,O_{21}$ gegeben; nach Mulder ist es $C_{14}H_4N_3O_{11}$, das wäre $HO.C_{14}H_3N_3O_{10}$. Robiquet hält diesen Körper nicht für ein Amid, sondern für ein Ammoniumsalz der hierher gehörenden Aminsäure, der Chrysamidinsäure, von ihm als Chrysammamsäure bezeichnet, die Formel der Verbindung ist nach ihm $NH_4\,O\,.\,C_{30}\,H_5\,N_5\,O_{24}$. Nähere Begründung dieser Ansicht ist nicht gegeben.

Die Analysen von Schunck wie von Mulder[2]) stimmen nicht gut mit der Formel, aber auch nicht unter sich; Gerhardt glaubt die

---

[1]) Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 22; Bd. LXV, S. 236. — Mulder, Ebendas. Bd. LXVIII, S. 339; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 250; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXII, p. 124. — Robiquet, Journ. de pharm. [3.] T. X, p. 241; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 295.

[2])

	Schunck	Mulder	Berechnet	
			$C_{14}\,H_3\,N_3\,O_{10}$	$C_{14}\,H_4\,N_3\,O_{11}$
Kohlenstoff	37,7	38,4	40,2	38,5
Wasserstoff	2,3	2,1	1,4	1,8
Stickstoff	19,8	18,9	20,1	19,3
Sauerstoff	40,2	40,6	38,3	40,4

Diese Analysen stimmen daher besser zu der Formel: $C_{14}\,H_4\,N_3\,O_{11}$.

Ursache in dem Umstande zu finden, dass das Amid leicht durch Wasseraufnahme in Chrysammidinsäure (s. unten) übergehe.

Das Chrysammid bildet sich aus Chrysamminsäure, sowohl durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas, wie beim Behandeln mit wässerigem Ammoniak. Man erhält es, indem man die Säure in einem Strom von trockenem Ammoniakgas auf 100° C. erhitzt; so dargestellt ist das Amid ein amorphes violettes Pulver, welches sich in Wasser wie in Alkohol mit schön violetter Farbe löst; aus der siedenden wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in goldgrünen Blättchen (Mulder).

Wird Chrysamminsäure durch Erhitzen in wässerigem Ammoniak gelöst, so krystallisirt beim Erkalten der dunkelrothen Lösung das Amid in Nadeln, die bei durchfallendem Lichte röthlich braun sind und im reflectirten Licht einen grünen metallischen Schimmer zeigen (Schunck); (nach Mulder dann aber leicht durch Chrysatinsäure verunreinigt sind).

Wässerige Basen, wie Kali, Natron, Baryt, Kalk, zerlegen beim Erwärmen das Chrysammid unter Bildung von Ammoniak und Chrysamminsäure, die aber sogleich weiter zerfällt, wobei sich dann Chrysatinsäure bildet (Mulder).

Wird eine Lösung von Chrysammid mit Chlorbarium oder Bleisalz in concentrirten Lösungen zusammengebracht, so entsteht ein Niederschlag; dieser verliert bei 100° C. Wasser und Ammoniak und hinterlässt dann ein Gemenge von chrysamminsaurem Baryt mit Chrysammid-Baryt (chrysamidinsaurem Baryt?) $BaO . C_{14}H(NO_4)_2O_3 + BaO . NH_2 . C_{14}H(NO_4)_2O_2$.

Concentrirte Salpetersäure zerlegt das Chrysammid leicht; Salzsäure erst beim Erwärmen unter Abscheidung von Chrysamminsäure (s. unten). Schwefelsäurehydrat löst das Amid zu einer hellgelben Flüssigkeit, aus welcher bei Zusatz von hinreichend Wasser sich der grösste Theil des Chrysammids unverändert abscheidet. Wird der Säure nur wenig Wasser zugesetzt und erwärmt, so scheidet sich Chrysammidinsäure als ein grünes Pulver ab (Mulder).

Verdünnte Säuren verwandeln das Chrysammid in der Wärme leicht in

Chrysammidinsäure.

Amidochrysamminsäure, Chrysamminaminsäure, Chrysammamsäure. Formel: $C_{14}H_5N_3O_{12} = HO . C_{14}H_4(NO_4)_2NO_3$ oder $\left.\begin{matrix}NH_3 . C_{14}H(NO_4)_2O_2 \\ H\end{matrix}\right\}O_2$. Nach Schunck[1]) hätte sie die Formel $C_{14}H_4N_3O_{11}$ (oder $C_{15}H_4N_3O_{12}$).

Diese Aminsäure entsteht aus dem Chrysammid durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser; sie wird erhalten, wenn man zur heissen wässeri-

---

[1]) Die Formeln stimmen auch wenig mit der Rechnung:

	Schunck	Berechnet
Kohlenstoff	38,7	37,0
Wasserstoff	1,9	2,2
Stickstoff	18,3	18,5
Sauerstoff	41,1	38,3

Gerhardt nimmt an, dass diese Amidsäure beim Trocknen leicht Wasser verliere, indem sich wieder Chrysammid bildet.

gen Lösung des Amids verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure setzt; sie scheidet sich dann in dunkelgefärbten Nadeln ab, die nach dem Trocknen dunkel olivengrün sind.

Die Chrysammidinsäure löst sich in Wasser mit dunkelrother Farbe; sie wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren theilweise gefällt, die Flüssigkeit wird hierbei nicht gelblich gefärbt wie bei der Chrysamminsäure; verdünnte Säuren zersetzen die Amidinsäure nicht; concentrirte Schwefelsäure wie kochende Salpetersäure zerlegen sie unter Bildung von Chrysamminsäure und Ammoniak.

Beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren soll unter Entziehung von Ammoniak ein Körper von der Zusammensetzung der wasserfreien Chrysamminsäure, $C_{14} H (NO_4)_2 O_3$, ($C_{15} H N_4 O_{12}$) nach der alten Formel der Chrysamminsäure von Schunck entstehen(?); Robiquet nennt ihn Chrysammalid oder Chrysammelid.

Durch Erhitzen mit Kalilauge zersetzt die Chrysammidinsäure sich unter Bildung von Ammoniak und Chrysamminsäure.

Die chrysammidinsauren Salze haben das Ansehen und die äusseren Eigenschaften der chrysamminsauren Salze, sie explodiren beim Erhitzen wie diese; sie unterscheiden sich aber dadurch, dass sie bei Einwirkung von heisser Kalilauge Ammoniak entwickeln.

Chrysammidinsaurer Baryt: $BaO . C_{14} H_4 (NO_4)_2 O_3$. Die Auflösung der Chrysammidinsäure mit Ammoniak versetzt giebt mit Chlorbarium einen rothen krystallinischen Niederschlag (Schunck).

Chrysammidinsaures Kali bildet sich beim Zusammenbringen der Säure mit gelöstem kohlensauren Kali in der Kälte; man wäscht das überschüssige Alkali mit kaltem Wasser fort und lässt aus kochendem Wasser krystallisiren. *Fe.*

Chrysamminamid s. Chrysammid (S. 1).

Chrysamminsäure[1]. Eine Nitrosäure, Zersetzungsproduct der Aloë durch Salpetersäure. Von Schunck (1841) zuerst dargestellt und untersucht. Formel: $C_{14}H_2N_2O_{12} = HO . C_{14} H (NO_4)_2 O_3$. Schunck hatte zuerst die Formel $HO . C_{15} H N_2 O_{12}$ gegeben; Mulder, dessen Untersuchung im Ganzen von Schunk's Angaben sehr abweichende Resultate gab, stellte die Formel $HO . C_{14} H N_2 O_{11}$ auf; er hielt die Chrysamminsäure für eine gepaarte Salpetersäure haltende Oxalsäure $= HO . C_{12} H_2 NO_3 . C_2 O_3 . NO_5$. Wir müssen die Säure als eine Binitrosäure betrachten. Die Säure wird durch Behandeln von Aloë mit Salpetersäure, so wie, nach Warren de la Rue und Müller[2], auch aus Aporetin und Salpetersäure erhalten.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë bildet sich zuerst vielleicht Aloëresinsäure ($C_{14}H_5NO_{12}$, s. 2. Aufl. Bd. I, S. 603), bald entsteht

---

[1] Literatur: Schunk, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 236; Pharm. Centralbl. 1848, S. 541. — Mulder, Scheick. Onderzoek, 5 Deel. p. 173; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 339; Bd. LXXII, S. 289; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVIII, S. 14; Pharm. Centralbl. 1849, S. 536; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXII, p. 122. — Robiquet, Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. X, p. 167; Pharm. Centralbl. 1846, S. 868. — Laurent, Journ. de pharm. [3.] T. X, p. 167 et 241; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 295.

[2] Chem. Soc. Qu. Journ. Vol. X, p. 298; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 446.

künstliches Aloëbitter oder Aloëtinsäure, die durch weitere Einwirkung von Salpetersäure in Chrysamminsäure übergeht; bei Ueberschuss von Salpetersäure verwandelt sich die letztere aber weiter in Pikrinsäure (Chrysolepinsäure).

Zur Darstellung von Chrysamminsäure wird 1 Thl. Aloë mit 8 Thln. Salpetersäure von 1,37 specif. Gewicht in einer grossen Porcellanschale vorsichtig erwärmt[1]), bis die erste heftige Einwirkung vorüber ist; man destillirt dann $^2/_3$ der Säure ab, setzt zu dem Rückstand nochmals 3 bis 4 Thle. Säure und erhitzt einige Tage lang bis nahe zum Sieden, so lange sich noch Gas entwickelt. Man mischt dann mit Wasser, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, der aus unreiner Chrysamminsäure besteht, während Pikrinsäure und Oxalsäure in Lösung bleiben. Der Niederschlag enthält neben Chrysamminsäure aber auch etwas Pikrinsäure und Oxalsäure, und wenn nicht genug Salpetersäure angewendet war, auch Aloëtinsäure; man kann die fremden Substanzen meistens durch Waschen mit kaltem Wasser entfernen, wobei die reinere Säure als glänzend grünlichgelbes Pulver zurückbleibt; enthält sie noch Aloëtinsäure, so erscheint sie nie glänzend und krystallinisch. Um ganz reine Chrysamminsäure zu erhalten, wird die mit Wasser abgewaschene Säure entweder in der Wärme mit kohlensaurem Kali behandelt und filtrirt, wo sich das chrysamminsaure Salz als fast unlösliches Pulver zu Boden setzt; oder man reibt die Säure in der Kälte mit gelöstem kohlensauren Kali zusammen, wobei das chrysamminsaure Salz gallertartig zurückbleibt, während aloëtinsaures Salz sich leicht löst; der Rückstand wird zuerst mit Wasser abgewaschen, dann in kochendem Wasser gelöst, worauf das reine Kalisalz beim Erkalten krystallisirt; dieses wird in kochendem Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, wobei die reine Säure sich ausscheidet.

Die Chrysamminsäure ist ein glänzendes goldgelbes Pulver, mit einem Stich ins Grünliche, aus kleinen glänzenden Schüppchen bestehend; bei einem Gehalt von Aloëtin- oder Aloëresinsäure ist die Säure weniger glänzend, mehr orangegelb. Die Säure löst sich wenig in kaltem Wasser mit hellgelbrother, etwas leichter in heissem Wasser mit purpurrother Farbe; die Lösung schmeckt bitter.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether so wie in den verdünnten Mineralsäuren und in manchen Salzlösungen. Mit 3 bis 4 Thln. verdünnter Schwefelsäure gekocht löst sie sich und scheidet sich auf Zusatz von Wasser, nach Mulder unverändert, als ein grünes Pulver ab; Robiquet nennt diesen Körper Chrysammelid. Beim langsamen Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich unter Gasentwickelung; rasch erhitzt verpufft sie heftig unter lebhafter Feuererscheinung und Entwickelung von salpetriger Säure und unter Verbreitung eines Geruchs nach bitteren Mandeln.

Verwandlungen der Chrysamminsäure. 1) Durch Chlor. Chlorgas zersetzt die Chrysamminsäure beim Erwärmen unter Entwickelung von Salzsäure.

Mit Chlorkalklösung bis zum Sieden erhitzt, findet erst nach eini-

---

[1]) Hierbei entsteht nach Boutin auch ein flüchtiger eigenthümlicher Körper, den er Cyanil nennt; nach Robiquet ein Gemenge von Blausäure mit Ameisensäure.

ger Zeit, dann aber unter plötzlichem Aufbrausen, Zersetzung statt unter Entwickelung von Chlorpikrin (Stenhouse).

2) Durch Salpetersäure. Die Chrysamminsäure löst sich in rauchender Salpetersäure vollständig auf; beim fortgesetzten Erhitzen wird sie in Pikrinsäure (Chrysolepinsäure s. d. Art.) verwandelt.

3) Durch concentrirte Schwefelsäure. Wird concentrirte Schwefelsäure mit Chrysamminsäure bis zum Sieden erhitzt, so tritt erst nach einiger Zeit, aber dann eine heftige Reaction ein, es entwickeln sich reichlich Dämpfe von Untersalpetersäure, und neben diesen treten auch schweflige Säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, letztere Gase wohl erst in Folge einer vollständigen Zerstörung eines Theils der Säure. Bei dieser Einwirkung bildet sich zugleich eine im Wasser unlösliche dunkelviolette Substanz, welche Mulder der Entstehung und Farbe nach Chryjodin genannt hat, eine Bezeichnung, die unpassend erscheint, da der Name eine Jodverbindung vermuthen lässt. Um das Chryjodin abzuscheiden, wird die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt filtrirt und der Rückstand mit Wasser abgewaschen; seine Zusammensetzung ist $C_{56}\,H_8\,N_3\,O_{28}$; demnach zerfiele die Chrysamminsäure (4 Aeq. $= C_{56}\,H_8\,N_8\,O_{48}$) vielleicht in Chryjodin ($C_{56}\,H_8\,N_3\,O_{28}$) und 5 Aeq. Untersalpetersäure ($5\,NO_4$). Ob die anderen erwähnten Zersetzungsproducte aus einem anderen Theile der Säure entstehen, bedarf weiterer Untersuchung. Auch die Natur des Chryjodins festzustellen, sind weitere Untersuchungen nöthig; ob man hier einen einfachen Körper oder ein Gemenge hat, ist durchaus noch nicht bestimmt. Das Chryjodin wird durch concentrirte Salpetersäure zersetzt unter Entwickelung von Untersalpetersäure; die rothe Lösung, welche entsteht, enthält keine Chrysamminsäure.

Wird Chryjodin mit flüssigem Ammoniak übergossen, so entsteht eine blaue Lösung und ein blauer gallertartiger Körper bleibt ungelöst zurück. Bei der Einwirkung des Ammoniaks soll sich das Chryjodin spalten in $C_{28}\,H_4\,NO_{15}$ und $C_{28}\,H_4\,N_2\,O_{13}$; der erste Körper verbindet sich mit Ammoniak unter Abscheidung von Wasser zu Chryjod-Amid, einem gallertartigen Körper, der abgewaschen und getrocknet die Formel hat: $C_{28}\,H_8\,N_3\,O_{13}$ oder $N_2\,H_4\,.\,C_{28}\,H_4\,NO_{13}$ (Mulder).

Die blaue Lösung hinterlässt beim Abdampfen Chryjod-Ammoniumoxyd, $C_{28}H_{10}N_3O_{13}$ oder $2\,NH_4O\,.\,C_{28}H_2NO_{11}$, welche Verbindung sich in Kali unter Ammoniakentwickelung löst (Mulder). Das ganze Verhalten dieser Körper ist zu unvollständig untersucht, als dass die Angaben über die Zusammensetzung ohne Weiteres als richtig angenommen werden könnten. Aber eben deswegen ist auch eine andere Benennung jetzt noch unmöglich.

4) Durch Ammoniak. Trockenes Ammoniakgas wie wässeriges Ammoniak zersetzen die Chrysamminsäure unter Abscheidung von Wasser und Bildung eines Amids des Chrysammids, welches von Schunck und Mulder mit nicht ganz übereinstimmenden Resultaten untersucht ist. Nach Robiquet's nicht gehörig begründeter Angabe soll sich beim Auflösen von Chrysamminsäure in wässerigem Ammoniak nicht Chrysammid bilden, sondern chrysammidinsaures Ammoniumoxyd (von ihm chrysammamsaures Ammoniumoxyd genannt) (s. Chrysammid S. 1).

5) Durch Ammoniak und schweflige Säure. Wird in eine Lösung von Chrysamminsäure in Ammoniak schweflige Säure geleitet,

aber nicht im Ueberschuss, so entsteht eine violette Lösung, aus welcher Salzsäure einen gallertartigen Körper fällt. Wird dagegen schweflige Säure im Ueberschuss hinzugeleitet, so entsteht eine braune Flüssigkeit, und ein Zusatz von Salzsäure bringt in dieser keinen Niederschlag mehr hervor.

6) Durch Schwefelammonium. Die erwärmte Lösung von Chrysamminsäure in Ammoniak wird durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff blau gefärbt, die Lösung hinterlässt nach dem Filtriren und Abdampfen einen blauen Rückstand, das Chrysindin-Ammoniumoxyd: $NH_4O . C_{28}H_4N_4O_{12}$. Aus der Lösung desselben in Wasser fällt Kali Chrysindin: $HO . C_{28}H_4N_4O_{12}$.

Wird Chrysamminsäure in Ammoniak gelöst, durch die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet, dann die Flüssigkeit gekocht, filtrirt und darauf eingedampft, so entsteht ein blauer Bodensatz, welcher mit Kali Ammoniak entwickelt, und ein Amid, das Chrysindamid sein soll; seine empirische Formel ist $C_{28}H_9N_5O_{18}$ (Mulder).

Ueber die rationelle Formel dieser Körper lässt sich bei der sehr unvollständigen Untersuchung durchaus nichts Sicheres sagen; Mulder hat ihnen seinen Ansichten gemäss Namen gegeben; er nimmt an, dass sie aus Chrysamminsäure entstanden seien, dadurch dass diese zuerst in Aloëtinsäure übergehe, welche unter Aufnahme von Ammoniak und Abgabe von Salpetersäure Chrysindin-Ammoniak gebe. Die Umänderung der Chrysamminsäure (2 Aeq. $= C_{28}H_4N_4O_{24}$) in Chrysindin ($HO . C_{28}H_4N_4O_{12}$) lässt sich so deuten, dass die Säure durch den Schwefelwasserstoff die Hälfte ihres Sauerstoffs verliert und 1 Aeq. Wasser aufnimmt.

7) Durch Schwefelkalium. Setzt man Chrysamminsäure zu einer kochenden Lösung von Schwefelkalium, die überschüssiges kaustisches Kali enthält, so bildet sich eine blaue Lösung, aus welcher beim Erkalten Nadeln krystallisiren, die bei reflectirtem Licht einen metallischen kupferrothen Schein zeigen, bei durchfallendem Licht aber blau sind; um dieselben zu reinigen, werden sie abgewaschen, und nochmals aus siedender Kalilauge krystallisirt. Diese Krystalle sind das Hydrochrysammid, dessen Zusammensetzung $C_{30}H_{12}N_4O_{13}$ ist, oder vielleicht $C_{14}H_6N_2O_6$. Seiner Zusammensetzung nach ist dieser Körper auch entstanden aus Chrysamminsäure ($C_{14}H_2N_2O_{12}$) durch Aufnahme von Wasserstoff und Entziehung von Sauerstoff. Die Constitution dieses Körpers ist gänzlich unbekannt. Das Hydrochrysammid ist neutral; es löst sich nicht im Wasser, auch nicht beim Sieden, ist wenig löslich in siedendem Alkohol; auf Platinblech erhitzt, verbrennt es ohne Detonation; in einem Glasrohr erhitzt, wird der grösste Theil zersetzt unter Entwickelung von Ammoniak und mit Zurücklassung von reichlich Kohle, ein kleiner Theil verflüchtigt sich aber zugleich in violetten Dämpfen, welche an dem kälteren Theil des Rohres sich als blaue Krystalle absetzen. Das Hydrochrysammid löst sich in concentrirter Schwefelsäure, aus der braunen Lösung fällt es auf Zusatz von Wasser in blauen Flocken wieder nieder. Concentrirte kochende Salpetersäure zersetzt es leicht; es entsteht eine braune Flüssigkeit, welche Oxalsäure und Ammoniaksalz enthält. In Wasser vertheilt, wird es auch durch Chlorgas zerlegt. In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich, und wird durch Säuren aus dieser Lösung unverändert gefällt (Schunck).

8) Durch Kali. Wenn Chrysamminsäure mit überschüssiger ätzender oder kohlensaurer Kalilauge erhitzt wird, so bildet sich eine braune Lösung, welche beim Erhitzen, so lange sie nicht zu concentrirt wird, kein Ammoniak entwickelt. Säuren fällen aus der Lösung einen dunkelbraunen humusartigen Niederschlag, den Schunck Aloëresinsäure (Bd. I, S. 602) nennt, weil er diesen Körper für identisch hält mit dem, welchen er früher erhalten hatte, als er die mit Salpetersäure behandelte Aloë mit kaustischem Kali behandelte. Nach Mulder sind diese beiden Körper aber nicht identisch, und er nennt das Zersetzungsproduct der Einwirkung von Kali auf Chrysamminsäure Chrysatinsäure. Die Zusammensetzung ist, nach Schunck, $HO . C_{12} H_4 N_2 O_9$; sie soll, nach ihm, aus der Chrysamminsäure ($HO . C_{15} H_2 N_2 O_{13}$) entstehen durch Aufnahme von $2 HO$ und Abscheidung von $3 CO_2$. Mulder giebt für die wasserfreie Chrysatinsäure die Formel $C_{24} H_6 N_3 O_{15}$; es wären danach aus 2 Aeq. Chrysamminsäure ($2 C_{14} H_4 N_2 O_{12}$) unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser die Elemente von 4 Aeq. Kohlensäure ($4 CO_2$) und 1 Aeq. salpetriger Säure (NO_3) ausgetreten.

Die Säure löst sich etwas in reinem Wasser, aber nicht in solchem, welches Säure enthält; sie wird daher durch Säuren, aber auch durch Alkalien und Salze aus der wässerigen Lösung gefällt (Schunck). Nach Mulder ist sie in Wasser wie in verdünnten Säuren löslich. Die Säure wird durch Salpetersäure nicht wieder in Chrysamminsäure verwandelt; sie bildet mit den reinen und erdigen Alkalien lösliche Salze, welche durch Silber- und Bleisalze gefällt werden.

Ein von Schunck analysirtes Barytsalz dieser Säure gab die Formel $BaO . C_{12} H_4 N_2 O_9$. Das Salz war beim Abdampfen der Lösung in braunen feinen Blättchen erhalten.

Aus der mit Essigsäure übersättigten braunen Lösung der Chrysatinsäure fällt Bleizucker ein braunes Salz, nach Mulder $= 4 PbO . C_{24} H_6 N_3 O_{15}$.

Baryt- und Kalkwasser wirken wie Kali.

9) Durch Zinnchlorür. Versetzt man eine Lösung von Chrysamminsäure in Wasser mit überschüssigem Zinnchlorür, so entsteht, bei Zutritt der Luft wie bei Abschluss derselben, bald ein dunkelviolettes schweres Pulver; dieser Körper enthält Zinnoxyd verbunden mit einer neuen Säure, der Hydroaloëtinsäure, deren Zusammensetzung in dieser Verbindung $C_{14} H_4 N_2 O_{11}$ ist; sie ist verbunden mit $3 SnO_2$ (Mulder). Ueber die Constitution dieses Körpers lässt sich nichts sagen; Mulder hält ihn für ein Amid. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn mit Zinnsalz gebeizte Zeuge in Chrysamminsäure gefärbt werden. Mit Salpetersäure erhitzt, wird die Zinnverbindung zersetzt, indem sich wieder Chrysamminsäure bildet. Mit Kali gekocht, zerlegt sie sich unter Entwickelung von Ammoniak.

Die Chrysamminsäure färbt Wolle und Seide dauerhaft, je nach der Beitze corinthroth, violett oder blau (Boutin). *Fe.*

Chrysamminsaure Salze. Diese Salze sind von Schunck und Mulder dargestellt und untersucht worden. Die Chrysamminsäure zersetzt nicht nur die Salze mit schwachen Säuren, wie Essigsäure, sondern zuweilen selbst solche mit sehr starken Säuren, wie Chlorbarium, schwefelsaures Natron und andere. Die Salze $RO . C_{14} H (NO_4)_2 O_3$ sind gefärbt und meist schwer löslich in Wasser,

selbst die Salze der Alkalien; die löslichen Salze krystallisiren meist in kleinen schön goldgrün glänzenden Schuppen; auch die unlöslichen Salze nehmen solchen Glanz beim Reiben mit einem harten Körper an; ihre optischen Eigenschaften sind von Haidinger[1]) beobachtet. Die Salze enthalten meistens Krystallwasser, welches bei 120° bis 150° C. fortgeht. Sie detoniren beim Erhitzen, doch nicht so heftig wie die pikrinsauren Salze. Mit Ammoniak scheint die Säure keine Verbindung einzugehen, indem sich sogleich amidartige Körper (s. Chrysammid S. 2) bilden. Das Zinnoxydul zersetzt die Säure sogleich, besonders beim Erwärmen, die Lösung wird zuerst violett, bald indigblau (s. oben S. 7 unter Chrysamminsäure) (Mulder).

Chrysamminsaurer Baryt: $BaO . C_{14} H N_2 O_{11} + 5 H O$. Eine heisse Lösung des Kalisalzes wird tropfenweise zu einer Lösung von Chlorbarium gesetzt und der Niederschlag ausgewaschen; er ist ein purpurrothes aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, giebt einen goldglänzenden Strich und ist ganz unlöslich in Wasser.

Chrysamminsaures Bleioxyd: $PbO . C_{14} H N_2 O_{11} + 5 H O$. Wird Chrysamminsäure mit gelöstem essigsauren Bleioxyd einige Zeit bei 80° C. digerirt, so bildet sich das Salz als eine hellrothe körnige Masse. — Wird das Salz aus essigsaurem Blei durch Zusatz von chrysamminsaurem Kali gefällt, so schlägt sich ein basisches Salz, $PbO . C_{14} H N_2 O_{11} + PbO . H O$, nieder.

Chrysamminsaures Kali: $KO . C_{14} H N_2 O_{11} + 3 H O$. Zu seiner Darstellung wird kohlensaures Kali mit Chrysamminsäure kalt zusammengerieben, die Masse mit Wasser etwas abgewaschen, dann in viel siedendem Wasser gelöst und krystallisirt. Oder einfacher löst man essigsaures Kali und kocht die Lösung mit Chrysamminsäure, beim Erkalten scheidet sich das Salz in goldgrünen Blättchen oder beim raschen Erkalten in dünnen rhomboidalen Tafeln als carminrothes unter dem Mikroskop krystallinisches Pulver ab. Die optischen Eigenschaften dieses Salzes sind von Brewster und von Haidinger genau untersucht. Das durch eine dünne Krystallplatte fallende Licht erscheint röthlich gelb und in einer Ebene polarisirt. Wenn man einen Krystall mit einer Messerklinge gegen eine Glasplatte drückt, so breitet er sich wie Amalgam aus, und das durch diese dünne Schicht fallende Licht erscheint in zwei Büscheln, welche unter rechtem Winkel polarisirt sind, der eine carminroth, der andere hellgelb. Je dicker die Schicht, desto mehr erscheinen beide Lichtbüschel carminroth. Ein perpendicular auf die Oberfläche der Krystalle oder der Schicht einfallender weisser Lichtstrahl erscheint rein goldgelb; fällt der Lichtstrahl nicht perpendicular ein, so nimmt die gelbe Farbe ab und geht in Blassblau über in dem Maasse wie der Einfallswinkel zunimmt. Der so reflectirte gefärbte Lichtstrahl besteht aus zwei winkelrecht polarisirten Büscheln, der eine, in der Reflexionsebene polarisirt, erscheint unter allen Einfallswinkeln blassblau; der zweite, perpendiculär zur Reflexionsebene polarisirt, ist goldgelb bei kleinem Einfallswinkel und geht mit der Zunahme desselben in dunkelgelb, grünlichgelb, dann in grün, blau und violett über. Die Ursache der Erscheinungen liegt nicht etwa darin, dass sich auf der Oberfläche eine dünne Schicht oxydirt, denn sie zeigt sich auch bei ganz reiner Oberfläche vollkommen (Brewster).

---

[1]) Ber. d. Wien. Akad. Bd. XXXVI, S. 183.

Das chrysamminsaure Kali löst sich, nach Schunck, in 1250 Thln. kaltem, in weniger heissem Wasser, die Lösung ist schön roth. Das Salz verliert bei 120° C. 9,5 Proc. (3 Aeq.) Wasser, es verpufft beim stärkeren Erhitzen.

Chrysamminsaurer Kalk: $CaO . C_{14} HN_2 O_{11} + 6 HO$. Das Salz fällt aus gelöstem Chlorcalcium durch chrysamminsaures Kali nieder; es kann auch durch Erhitzen von Chrysamminsäure mit essigsaurem Kalk erhalten werden. Es ist ein dunkelrothes Pulver; verliert das Krystallwasser bei 145° C.

Chrysamminsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{14} HN_2 O_{11} + 4 HO$. Das Salz wird durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit dem Kalisalz oder durch Digeriren von essigsaurem Kupferoxyd mit freier Chrysamminsäure erhalten. Der dunkelrothe Niederschlag wird ausgewaschen, wobei das Wasser hellroth abfliesst, wenn die Säure rein war; enthält die Säure noch Aloëtinsäure, so fliesst es violett ab; es krystallisirt aus der kochenden Lösung in purpurrothen goldglänzenden Nadeln.

Chrysamminsaure Magnesia, $MgO . C_{14} HN_2 O_{11} + 6 HO$, wie das Barytsalz dargestellt, ist ein hellrothes in Wasser lösliches Salz.

Chrysamminsaures Manganoxydul, $MnO . C_{14} HN_2 O_{11} + 5 HO$, ist ein schön rothes ziemlich leicht lösliches Salz.

Chrysamminsaures Natron: $NaO . C_{14} HN_2 O_{11} + 3 HO$. Das Natronsalz wird wie das Kalisalz dargestellt, am besten durch Erhitzen von Chrysamminsäure mit essigsaurem Natron. Das Salz ist wie das Kalisalz ziemlich schwer löslich; aus einer siedenden Lösung scheidet es sich beim langsamen Erkalten mehr krystallinisch, beim rascheren Erkalten als ein rothes Pulver ab, das aber auch die grüngelbe Farbe des Kalisalzes annimmt. Es ist eben so schwer löslich wie das Kalisalz.

Chrysamminsaures Silberoxyd ist, nach Schunck, ein dunkelbraunes nicht ganz unlösliches Pulver mit goldgelb glänzendem Strich; nach Mulder ein dunkelvioletter unlöslicher Niederschlag.

Die übrigen chrysamminsauren Salze sind nicht genauer untersucht; das Eisenoxydsalz ist wie das Eisenoxydulsalz dunkelviolett, das erstere ist unlöslich in Wasser, das Oxydulsalz löslich; das Goldoxydsalz (?) ist gelbbraun und löslich; das Kadmiumsalz ist löslich, dunkelpurpurroth; das Kobaltoxydulsalz ist gelbbraun und unlöslich; das Nickeloxydulsalz purpurroth; das Platinsalz ist gelb und unlöslich; das Quecksilberoxydulsalz ist ebenso gefärbt. Eine Lösung von chrysamminsaurem Kali wird durch Quecksilberchlorid weder gefällt noch gefärbt; das Strontiansalz ist heller und leichter löslich als das Barytsalz; das Zinksalz ist purpurroth, krystallinisch und schwer löslich. *Fe.*

Chrysanilsäure[1]. Ein Zersetzungsproduct des Indigblaus, welches bei Einwirkung von kaustischem Alkali entsteht; es wurde von Fritsche entdeckt und enthält nach dessen Analyse $HO . C_{28} H_{10} N_2 O_5$. Es ist jedoch dieser Körper nicht immer von gleicher Zusammensetzung erhalten worden, und es fragt sich, ob die Verbindung wirklich eine

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 79; Bd. XLVIII, S. 341; Bulletin de l'acad. St. Petersb. T. I, No. 7.

eigenthümliche ist, ob nicht, wie Gerhardt annimmt, man ein Gemenge hat von Isatin, Indigweiss (entstanden durch Einwirkung des aus dem Kalihydrat freiwerdenden Wasserstoffs) und vielleicht anderen Producten, die durch eine tiefergehende Zersetzung des Indigblaus durch Kalihydrat entstehen.

Reines gepulvertes Indigblau wird in kochender Kalilauge von 1,45 specif. Gewicht, deren Siedepunkt bei 150° C. liegt, eingetragen, wobei es sich ohne Ammoniakentwickelung vollständig mit gelbrother Farbe löst; wird mit dem Eintragen fortgefahren, so zeigt sich nach einiger Zeit eine Ausscheidung kleiner gelber Krystalle; man lässt jetzt erkalten, wobei das Ganze zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese enthält überschüssiges Kalihydrat, chrysanilsaures Kali und eine dunkelfarbige Substanz, die schwer abzuscheiden ist. Statt reiner Kalilauge von 1,45 specif. Gewicht lässt sich auch eine solche anwenden, die vorher mit chlorsaurem Kali gesättigt ist; es bildet sich dann weniger von der fremden dunkelfarbigen Substanz. Die alkalische Masse wird in Wasser gelöst, dabei scheidet sich schnell Indigblau aus, man sättigt daher die Lösung sogleich beinahe vollständig mit verdünnter Säure, worauf ein blaugrüner Niederschlag entsteht und aus dem Filtrat scheidet ein weiterer Zusatz von Säure die Chrysanilsäure in Flocken ab; die unreine Säure wird in Wasser vertheilt, mit Kalilösung tropfenweise nur so weit versetzt, bis die Flüssigkeit eine goldgelbe Farbe angenommen hat (bei einem Ueberschuss von Kali tritt schon eine Zersetzung ein und die Lösung wird grünlich), worauf Säurezusatz die Chrysanilsäure in voluminösen braunrothen Flocken fällt, die bei dem Trocknen sehr zusammenschrumpfen und ein zerreibliches dunkelbraunrothes amorphes Pulver hinterlassen. Mit 40- bis 50grädigem Branntwein erhitzt, löst sich dasselbe, und beim Erkalten krystallisirt die Chrysanilsäure in sternförmig gruppirten sehr kleinen Nadeln aus.

Die Chrysanilsäure löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, auch in wasserhaltendem Weingeist und in Aether. Alkalien lösen die Säure mit rein goldgelber Farbe, so lange die Base nicht im Ueberschuss ist; bei Ueberschuss derselben wird die Flüssigkeit grünlich, und es scheidet sich beim Stehen an der Luft auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine blaue Schicht vom Ansehen des Indigblaus ab. Die gelbe alkalische Lösung zu der siedenden schwach angesäuerten Lösung von essigsaurem Zinnoxyd oder Bleioxyd gesetzt, giebt ziegelrothe etwas krystallinische Niederschläge von chrysanilsaurem Zinn- oder Bleisalz.

Die Chrysanilsäure wird leicht zersetzt wie durch Alkalien so auch beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, besonders mit Schwefelsäure; die Flüssigkeit färbt sich hierbei blauroth, die Lösung wird dunkler, bis alle Chrysanilsäure zersetzt ist; sie zerfällt nämlich in Anthranilsäure, welche gelöst bleibt, und in einen beim Erkalten der Lösung in ganz dunkelblauschwarzen Krystallen sich abscheidenden Körper (nach Fritzsche vielleicht $C_{14} H_5 N O_3$), der sich nicht getrocknet in Weingeist mit bläulichrother Farbe löst, bei dem Trocknen aber schon verändert wird und sich dann nicht mehr vollständig und mit rothbrauner Farbe löst; dieser Körper soll feucht an der Luft sich zersetzen unter Abscheidung von Indigblau, ist nicht von constanter Zusammensetzung erhalten und noch nicht genau untersucht worden. Auch

beim Kochen einer weingeistigen Lösung von Chrysanilsäure mit verdünnten Mineralsäuren findet Zersetzung statt; es bildet sich eine rothbraune Lösung, aus welcher sich beim Erkalten rothbraune Krystalle abscheiden. Lässt man eine alkalische Lösung der Chrysanilsäure an der Luft stehen, so scheidet sich bald eine grünliche Haut auf der Oberfläche ab, die unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint.

Salpetersaures Silberoxyd fällt die Chrysanilsäure; der zuerst gelbrothe Niederschlag wird bald dunkelbraun und bei Zusatz von Salpetersäure grau; er enthält viel Silber, ausserdem aber noch mehrere andere Substanzen.

Concentrirtes Ammoniak löst die Chrysanilsäure mit goldgelber Farbe; bei Ueberschuss von Ammoniak wird die Lösung bald grüngelb und es scheiden sich grüngelbe Krystalle ab, die kein Ammoniaksalz sind.

Die Resultate der Untersuchung der Chrysanilsäure und ihrer Zersetzungsproducte, obgleich unvollständig, sprechen dafür, dass die Säure nicht eine eigenthümliche ist, sondern ein Gemenge, daher sind die Resultate der Analyse ungenügend und die Formeln haben wenig Werth.
Fe.

Chrysanisylsäure, Chrysanisinsäure, Chrysanissäure, bildet sich neben Bi- und Trinitranisol bei Einwirkung von kochender Salpetersäure auf Anisylsäure oder Nitranisylsäure (s. 2. Aufl., Bd. II, 1, S. 27). *Fe.*

Chrysanthemum. *Ch. segetum*, Wucherblume, ein sehr verbreitetes Unkraut. Die Asche der Pflanze ist von C. Sprengel[1]) und von Bangert[2]) untersucht.

	nach Sprengel	nach Bangert
100 Thle. trockener Pflanzen geben Asche	5,8	6,8.
Diese enthält in 100 Thln.:		
Kali	21,1	24,8
Natron	4,2	6,2
Kalk	21,3	14,1
Magnesia	2,0	7,0
Thonerde	0,4	—
Eisenoxyd	25,8	1,0
Kieselsäure	6,6	4,7
Schwefelsäure	6,3	5,1
Phosphorsäure	2,0	6,1
Chlor	9,8	—
Chlornatrium	—	16,1
Kohlensäure	—	12,3
Sand und Kohle	—	2,6

Von der Asche sind 63,3 Proc. in Wasser löslich; diese enthält, nach Bangert, in 100 Thln.: kohlensaures Kali 43, kohlensaures Natron 15, schwefelsaures Kali 17, Chlornatrium 25 Theile. *Fe.*

Chrysatinsäure, eine durch Zusetzung von Chrysamminsäure mittelst Kali erhaltene Säure, nach Schunck identisch mit seiner Aloëresinsäure (s. 2. Aufl., Bd. I, S. 602), nach Mulder sind beide

---

[1]) Journ. f. techn. Chem. Bd. IV, S. 344. — [2]) Pharm. Centralbl. 1857. S. 270.

Körper sich sehr ähnlich, aber nicht identisch (s. unter Chrysamminsäure S. 7). *Fe.*

Chrysen[1]), Chrysidwasserstoff, Chrysin, *Chrysène.* Ein Kohlenwasserstoff; von Laurent aufgefunden. Empirische Formel: $C_{12}H_4$; das Atomgewicht ist nicht ermittelt. Löwig nimmt es zu $C_{42}H_{14}$ und betrachtet es als die Wasserstoffverbindung des Radicals $C_{42}H_{13}$, welches er Chrysid nennt.

Laurent glaubte früher, dass Idrialin mit Chrysen isomer sei, spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass Idrialin Sauerstoff enthält (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 11). Vielleicht ist Chrysen identisch mit Bernsteincamphor (s. Bd. II, 1, S. 976).

Das Chrysen bildet sich bei der trockenen Destillation von Fetten, Harzen, Steinkohlen u. s. w. Man stellt es aus dem Steinkohlen-Gastheer dar und zwar aus dem zuletzt bei sehr hoher Temperatur übergehenden Theil.

Zur Darstellung von Chrysen aus Steinkohlentheer destillirt man in einer Retorte $^4/_5$ vom Theer ab, füllt das zurückbleibende Fünftel in eine kleine Retorte und destillirt aufs Neue. In dem dickflüssigen Destillat scheiden sich allmälig Schuppen von Pyren aus, es wird entfernt und stärker erhitzt, bis der Inhalt der Retorte in Kohle verwandelt ist. In dem Hals der Retorte und zum Theil in der Vorlage findet man eine rothgelbe Substanz, die, indem man den abgeschnittenen Retortenhals inwendig mit Aether befeuchtet, mit einem Draht sich ablösen lässt. Sie besteht aus Chrysen, verunreinigt durch dickes Brandöl, Pyren und einen rothen Körper. Man zerreibt es mit Aether, welcher diese Substanzen aufnimmt und Chrysen zurücklässt, das durch Waschen mit Aether auf dem Filter gereinigt wird. Nach Williams erhält man es nur durch Umkrystallisiren aus siedendem leichten Steinkohlentheeröl rein.

Das Chrysen ist ein rein gelbes Pulver ohne Stich ins Grüne oder Rothe, krystallisirt bildet es schöne glänzende gelbe Flittern, es ist ohne Geruch und Geschmack. Es schmilzt bei 230° bis 235° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer aus glatten Nadeln verwebten Masse, die dunkler gefärbt ist als ungeschmolzenes Chrysen. Bei höherer Temperatur sublimirt es mit Zurücklassung von nur wenig Kohle. Auf glühenden Kohlen verbrennt es. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol und fast unlöslich in Aether. Von kochendem Terpentinöl wird es sehr wenig gelöst, und beim Erkalten in gelben Flocken wieder abgeschieden. Brom bildet mit Chrysen unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure einen bromhaltigen Körper. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich rothbraun und stellenweise violett und löst sich beim Erhitzen mit schön dunkelgrüner Farbe darin auf. Mit Salpetersäure behandelt bildet das Chrysen zwei Verbindungen.

Nitrochrysen: $C_{12}H_3(NO_4)$. Laurent hielt es zuerst für eine Verbindung von salpetriger Säure, $C_{12}H_3O . NO_3$, und nannte es *Nitrite de chrysénase*, oder indem er die Formel verdoppelte später *Binitrite de chrysénèse*. Diese Nitroverbindung entsteht, wenn Chrysen mit siedender Salpetersäure behandelt wird. Es schwillt auf unter Ent-

---

[1]) Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI, p. 140; T. LXXII, p. 426; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 295. — Williams, Chem. Gaz. 1855, p. 105; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 248.

wickelung rother Dämpfe. Es bleibt eine rothe Substanz zurück, die schwerer ist als die Säure. Diese ist ebenfalls roth gefärbt und lässt beim Verdünnen mit Wasser gelbe Flocken fallen, welche man mit dem ungelösten Rückstand vereinigt und beides erst mit Wasser, dann mit Alkohol auskocht. Das jetzt Zurückbleibende gleicht dem Quecksilberoxyd, nach Williams ist es rein gelb, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, ist trocken äusserst elektrisch. Von kalter Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe aufgelöst. Kali, in Alkohol gelöst, nimmt einen Theil davon mit brauner Farbe auf. Auf glühenden Kohlen oder in einer Glasröhre rasch erhitzt, verpufft es mit gelben und rothen Dämpfen.

Wird dieses Nitrochrysen mit einem grossen Ueberschuss von starker Salpetersäure längere Zeit gekocht, so scheiden sich minder rothe Flocken ab, die Laurent als *Binitrite de chrysénise*, $C_{24}H_5O_3 . 2NO_3$, betrachtet, oder die als Nitroverbindung $= C_{24}H_5O . (NO_4)_2$ wäre; es wäre also in 2 Aeq. Nitrochrysen 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Sauerstoff ersetzt. Die von Laurent für beide Körper, *Binitrite de chrysénèse* (a) und *Binitrite de chrysénise* (b), gegbenen Analysen weichen aber nicht so viel von einander ab, um hier zwei verschiedene Verbindungen annehmen zu können. In 100 Thln. ward gefunden:

	a	b	Berechnet $C_{12}H_3NO_4$
Kohlenstoff	58,3	56,8	59,5
Wasserstoff	2,2	2,3	2,5
Stickstoff	11,6	11,8	11,5
Sauerstoff	27,9	29,1	26,5

Es scheint daher, dass das Nitrochrysen durch Behandeln mit Salpetersäure keine wesentliche Aenderung erlitten hat, wenn die Analysen als richtig zu betrachten sind. *Fe.*

Chrysid. Der Kohlenstoff $C_{42}H_{13}$ (s. unter Crysen).

Chrysidwasserstoff s. Chrysen.

Chrysindin, Chrysindin-Amid, Chrysindin-Ammoniumoxyd. Producte der Zersetzung der Chrysamminsäure durch Schwefelammonium (S. 6).

Chrysitis, syn. Goldglätte s. Bleioxyd 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 64.

Chrysoberyll, Krisoberil, Chrysopal, Cymophan, orientalisches Chrysolith, *Chrysolithe orientale, chatoyante et opaque*, prismatischer Korund. Formel $Be_2O_3.Al_2O_3$; er enthält meistens etwas Eisenoxydul. Die Krystalle dieser Species sind orthorhombische und finden sich entweder eingewachsen in Granit, Gneiss und krystallinischen Schiefern oder secundär im aufgeschwemmten Lande als Geschiebe im Sande von Bächen und Flüssen. Sie sind am häufigsten tafelförmig, die Combination der Quer- und Längsflächen mit dem Längsdoma $P\breve{\infty}$ darstellend, dessen Endkanken 119° 46′ messen, wodurch die Tafeln scheinbar hexagonal sind; untergeordnet werden daran auch andere Gestalten, wie die eines orthorhombischen Prisma $\infty P\breve{8} = 109° 38′$, der Grundgestalt P mit den Endkantenwinkeln = 56° 16′ und 139° 53′ und den

Seitenkantenwinkeln = 127° 29′ beobachtet, und nicht selten sind Zwillinge, Verwachsungsfläche $P\breve{\infty}$, zum Theil mit wiederholter Verwachsung. Die verticalen Flächen sind vertical gestreift, besonders die Querflächen, die Spaltbarkeit ist undeutlich, parallel den Längs-, weniger den Querflächen, der Bruch muschlig. Gelblich grün, oliven-, gras-, spargelgrün, ins Graue und Weisse, glasartig bis wachsartig glänzend, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend. Bisweilen sind durchsichtige Krystalle dichro- und trichromatisch (wie der sogenannte Alexandrit), an vielen ein blaulicher Lichtschein (daher Cymophan genannt) und manchmal Asterismus zu beobachten. Der Strich ist weiss, die Härte = 8,5, das specif. Gewicht = 3,6 bis 3,8. Das vor dem Löthrohre für sich unschmelzbare Mineral zeigt mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, besonders das Pulver, die blaue Farbe der Thonerde und schmilzt mit Borax oder Phosphorsalz schwierig zu klarem Glase. In Säuren ist es unlöslich, dagegen wird es von Aetzkali und saurem schwefelsauren Kali zersetzt. Der Chrysoberyll aus Brasilien und aus Nordamerika ist von Seybert[1]), der aus Brasilien von Thomson[2]), der aus Brasilien und vom Ural von Awdejew[3]) untersucht. *K.*

Chrysocolla (von χρυσὸς, Gold, und κόλλα, Leim) nannten die Alten eine zum Zusammenschmelzen oder Löthen von Gold dienende Substanz; es ist wahrscheinlich, dass man hier sehr verschiedene Körper verwendet und mit dem gleichen Namen bezeichnet hat, unreines phosphorsaures Salz (aus Urin dargestellt), Kupfererze und Grünspan, Borax u. a. m. Theophrast (300 v. Chr.) fasst oft noch die Namen Smaragd und Chrysocolla zusammen (s. Kopp, Geschichte der Chemie. Bd. IV, S. 166).

Chrysoharmin, syn. **Nitroharmalin** (s. 1ste Aufl. Bd. III, S. 776).

Chrysoidin nennt Kerndt einen gelben Farbstoff, der in äusserst geringer Menge neben einem rothen Farbstoff (dem Eoïdin) in den Spargelbeeren enthalten sein soll, er ist von angenehmem den frischen Feigen ähnlichem Geruch; seine Zusammensetzung soll $C_{14}H_{22}O_8$ sein.

Chrysokalk[4]). Name einer Legirung aus 95 Kupfer und 5 Zinn.

Chrysokolla, Kieselkupfer, Kieselmalachit, Kupfergrün, Kupfersinter, Kupfer-Hydrophan, untheilbares Staphylin-Malachit, euchromatisches Opalin-Allophan, *Cuivre hydro-siliceux*, *Cuivre hydraté*, *hydraté siliceux*, *Cuivre hydraté silicifère*, *Coppergreen.* Zusammensetzung $3CuO.2SiO_3.6HO$. Berggrün, zum Theil ein amorphes Mineral, welches in traubigen, nierenförmigen und anderen stalaktitischen Gestalten, derb, eingesprengt, als Ueberzug und pseudomorph vorkommt, muschligen, ebenen und splittrigen Bruch hat, spangrün, smaragdgrün, pistaciengrün, himmelblau und grünlich blau bis grünlich weiss gefärbt und wachsartig glänzend bis matt ist,

---

[1]) Trans. of the Amer. Phil. Soc. 1824. — [2]) Dessen Outl. T. I, p. 400. — [3]) Pogg. Ann. Bd. LVI, S. 118. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 438.

theils an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig oder bis halbdurchsichtig ist; hat grünlich weissen Strich, die Härte = 2,0 bis 3,0, das specif. Gewicht = 2,0 bis 2,3 und ist spröde. Der Chrysokolla ist vor dem Löthrohre für sich unschmelzbar, die Flamme grün färbend, wird in der Oxydationsflamme schwarz, in der Reductionsflamme roth, und giebt im Glaskolben erhitzt Wasser. In Salzsäure ist er löslich und bildet eine Kieselgallerte. Zuweilen zeigen sich in der Zusammensetzung Verschiedenheiten, die wohl darin ihren Grund haben, dass das als Zersetzungsproduct kupferhaltiger Minerale entstandene und aus wässerigen Lösungen abgesetzte Mineral mit anderen gemengt ist, ohne dass man durchs Auge die Beimengungen beurtheilen kann. Analysirt wurde der von Siegen in Westphalen von Ullmann [1]), der von Bogoslowsk in Sibirien von F. v. Kobell [2]); der von demselben Fundorte, von Canaveilles in den Pyrenäen, von Sommerville in New-Jersey in Nordamerika von Berthier [3]), der von dem letzteren Fundorte auch von Bowen [4]), der von Strömsheien in Norwegen von Th. Scheerer [5]), der von Franklin in New-Jersey von Beck [6]), der von Copper Harbor in Nordamerika von C. T. Jackson [7]), der vom oberen See in Nordamerika von C. Rammelsberg [8]), der aus Chile von Kittredge [9]), einer aus der Gegend zwischen dem Mississippi und Kickapoo von D. D. Owen [10]), einer aus Chile von J. L. Smith [11]), zwei dazu gehörige Minerale von Ober- und Niederrochlitz am Südabhange des Riesengebirges von P. Herter [12]). Auch das von N. Nordenskiöld [13]) Demidoffit genannte Mineral von Nische-Tagilsk am Ural scheint dazu zu gehören. *K.*

Chrysolepinsäure. Diese von Schunck [14]) durch Oxydation von Aloë mit Salpetersäure neben Chrysamminsäure dargestellte Säure hielt er zuerst für eine eigenthümliche Säure, sich unterscheidend von der ähnlichen Trinitrophenylsäure ($C_{12}H_3N_3O_{14}$) durch Zusammensetzung ($C_{12}H_3N_3O_{13}$) wie durch die grössere Löslichkeit einiger Salze, besonders des Kali- und des Bleisalzes. Spätere Untersuchungen von Marchand [15]), Mulder [16]), Robiquet [17]) und Schunck [18]) selbst lassen aber keinen Zweifel, dass, wie Liebig schon früher angenommen hatte, die reine Chrysolepinsäure durchaus identisch sei mit der Trinitrophenylsäure, und auch ihre Salze gleiche Form und Eigenschaften haben (s. Trinitrophenylsäure 1ste Aufl. Bd. VI, S. 205).

Chrysolith wird vorzugsweise eine Abänderung des Olivin genannt, welche in Krystallen und als Geschiebe vorkommt und als Ringstein geschliffen wird, so wie man auch umgekehrt den Olivin als Varietät der Chrysolith genannten Species betrachtet (siehe Olivin, Bd. V., S. 687). Wegen der Aehnlichkeit der Farbe sind jedoch auch andere Mineralvarietäten Chrysolithe genannt worden, wie von Apatit,

---

[1]) Dessen sept. tab. Uebers. S. 275. — [2]) Pogg. Ann. Bd. XVIII, S. 254. — [3]) Ann. de chim. et de phys. [2.] T. LI, p. 395. — [4]) Sillim. Amer. Journ. T. VIII, p. 118. — [5]) Pogg. Ann. Bd. LXV, S. 289. — [6]) Hartmann's Nachtr. S. 317. — [7]) Liebig u. Kopp Jahresber. 1850, S. 732. — [8]) Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 300. — [9]) Ebendas. — [10]) Silim. Amer. Journ. T. XV, 446. — [11]) II. Suppl. zu Dana's Mineralogie S. 6. — [12]) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellschaft Bd. IX, S. 371. — [13]) Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag. T. XVI, p. 397. — [14]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 7. — [15]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 91. — [16]) Scheik. Onderz T. IV, p. 506. — [17]) Journ. de pharm. [3.] T. XIII, p. 74; T. XIV, p. 179. — [18]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV S. 234.

Topas, Vesuvian, Chrysoberyll, wobei auch durch besondere Zusätze gewisse unterschieden werden, so Prehnit als Chrysolith vom Kap, Topas als sächsischer Chrysolith, Olivin als basaltischer oder vulcanischer Chrysolith. *K.*

Chrysomelan, syn. Pleonast (s. Bd. VIII, S. 96).

Chrysopal, syn. Chrysoberyll (S. 13).

Chrysophan, syn. Holmit (s. Bd. III, S. 868).

Chrysophansäure, Chrysophan (von χρυσός, Gold, und φαινω, ich scheine), im mehr oder weniger reinen Zustande als Rhabarbersäure, Rhabarberin, Rheïnsäure, Rheïngelb, Rhabarberbitter, Rhabarbergelb, Rhabarberstoff, Rheumin, Rhaponticin, Paridin, Parietinsäure, Lapathin, Rumicin bezeichnet. Eine von Heldt und Rochleder zuerst aus der *Parmelia parietina* rein dargestellte nicht selten vorkommende Pflanzensäure.

Die einfachste empirische, mit den älteren Analysen stimmende Formel = $C_{10}H_4O_3$; das Atomgewicht ist noch nicht bestimmt, vielleicht ist es $C_{20}H_8O_6$, oder möglicher Weise $C_{40}H_{16}O_{12}$; Thomson gab für offenbar unreine Chrysophansäure die Formel $C_{40}H_{16}O_{14}$ (Parietin nach ihm) und $C_{40}H_{16}O_{16}$ (Parietinoxyd nach ihm), indem er glaubt, dass hier zwei verschiedene Körper vorhanden seien. Gerhardt nimmt die Formel $C_{28}H_{10}O_8$ an, die etwa 1 Proc. Kohlenstoff mehr verlangt als die früheren Analysen gaben. Dagegen stimmen die neueren Analysen von Thann genau und auch annähernd genau die von Warren de la Rue und Müller mit der Gerhardt'schen Formel.

Ob die Chrysophansäure aus einem Oel $C_{40}H_{28}$ (Heldt) oder $C_{40}H_{16}$ (Thomson) entstanden ist, muss bis jetzt als rein hypothetisch dahin gestellt bleiben. Wird für die Säure die Formel $C_{20}H_8O_6$ genommen, so zeigt sich in der Zusammensetzung eine Beziehung zum Naphthalin, $C_{20}H_8$, sowie zu dem in vielen Eigenschaften ihm ähnlichen Alizarin ($C_{20}H_6O_6$); es muss einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, das richtige Atomgewicht, die Constitution der Chrysophansäure und ihre Beziehung zum Naphthalin und Alizarin festzustellen.

Herberger[1]) hatte zuerst in der *Parmelia parietina* zwei Farbstoffe gefunden, aber sie nicht näher untersucht; Rochleder und Heldt[2]) stellten die Säure aus dieser Flechte zuerst rein dar, während R. D. Thomson[3]) sie offenbar nur unrein erhielt. Schlösinger und Döpping[4]) zeigten, dass die von Brandes[5]), Dulk[6]) und anderen Chemikern aus der Rhabarberwurzel dargestellten, und unter verschiedenen Namen beschriebenen Stoffe mehr oder weniger unreine Chrysophansäure seien. Thann[7]) zeigte, dass das Rumicin auch Chrysophansäure sei; Rochleder[8]) sowie Warren de la Rue und H. Müller[9]) haben neue Untersuchungen über die Chrysophansäure veröffentlicht.

---

[1]) Buchner's Repert. Bd. XXXVIII, S. 183. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 12. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 218. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 215. — [5]) Archiv. d. Pharm. Bd. VI, S. 11; Bd. XVII, S. 42. — [6]) Ebend. Bd. XVII, S. 26. — [7]) Wien. Akad. Ber. Bd. XXXI, S. 26; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 324; Chem. Centralbl. 1858, S. 795. — [8]) Wien. Akad. Ber. Bd. XVII, S. 169; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 246; Jahresber. v, Liebig u. Kopp 1855, S. 493. — [9]) Chem. Soc. Quart. T. X, p. 298; Journ. prakt. f. Chem. Bd. LXXIII, S. 443; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 516.

Die Chrysophansäure findet sich in der Wandflechte, (*Parmelia parietina*), in der gewöhnlichen Rhabarberwurzel, in der Wurzel von *Rheum Rhaponticum*; nach Blei und Diesel auch in der *Radix rhei australis*, und in der Wurzel von *Rumex obtusifolius*, der *Radix lapathi acuti* der Officinen (unreines Lapathin von Buchner und Herberger[1]) und in der Wurzel von *Radix patientia* (Rumicin von Geiger[2]).

Um die Chrysophansäure darzustellen, wird die *Parmelia parietina* gut getrocknet, mit Alkohol, dem man zweckmässig Ammoniak oder Kalihydrat zugesetzt, übergossen; die Flüssigkeit färbt sich bald dunkelroth; man giesst dieselbe alsdann ab, seiht sie durch Leinen und neutralisirt mit Essigsäure, wobei der Farbstoff in gelben voluminösen Flocken niederfällt. Diese werden mit Wasser abgewaschen und nochmals in weingeistiger Kalilösung gelöst, wobei etwas Harz zurückbleibt; die alkalische Lösung wird wiederum mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser abgewaschen und getrocknet, und nun in wenig siedendem wasserfreien Alkohol gelöst, worauf die Säure beim langsamen Erkalten in sternförmig gruppirten Nadeln sich abscheidet, welche Nadeln durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt werden (Heldt und Rochleder).

Zur Darstellung der Chrysophansäure aus Rhabarberwurzel wird diese gepulvert im Verdrängungsapparat mit 80procentigem Weingeist ausgezogen, die Lösung abgedampft, der Rückstand in wenig 80-procentigem Alkohol gelöst, und das Filtrat mit Aether versetzt, so lange sich noch ein Niederschlag bildet; es scheiden sich hier nämlich mehrere Harze ab, während die Chrysophansäure in der ätherischen Flüssigkeit gelöst bleibt, und beim Verdampfen derselben sich in warzigen Körnern abscheidet, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem wasserfreien Alkohol gereinigt werden (Schlossberger und Döpping). Oder man zieht die gestossene Wandflechte oder Rhabarberwurzel mit schwachem Weingeist unter Zusatz von Kalilauge aus, die Flüssigkeit wird abgeseiht und durchgepresst und nach dem Filtriren mit Kohlensäure gesättigt; es entsteht ein Niederschlag, den man in 50procentigem Weingeist unter Zusatz von etwas Kali löst, abfiltrirt und das Filtrat mit Essigsäure fällt, der Niederschlag wird nun in siedendem Weingeist gelöst, und die heiss filtrirte Lösung mit Wasser vermischt, wo sich Chrysophansäure in gelben Flocken abscheidet, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten werden (Rochleder).

Nach W. de la Rue und H. Müller eignet sich das käufliche Benzol oder flüchtiges leichtes Steinkohlentheeröl besonders zur Darstellung von Chrysophansäure, man kann dadurch selbst aus solchen Wurzeln, welche zur Bereitung von Rhabarbertinctur gedient haben, noch beachtenswerthe Mengen Chrysophansäure erhalten, sowie aus dem Niederschlag, der sich beim Stehen der Rhabarbertinctur absetzt. Zur Darstellung der Chrysophansäure wird zerkleinerte Rhabarberwurzel mit Wasser macerirt, getrocknet und dann wiederholt mit Benzol ausgezogen; von dem Auszug wird der grösste Theil des Benzols abdestillirt, der beim Erkalten erstarrende Rückstand wird ausgepresst und durch wiederholtes Lösen in Benzol gereinigt, wobei eine röthlich gelbe Substanz theils ungelöst zurückbleibt, theils beim Abkühlen zuerst sich abscheidet.

---

[1]) Buchner's Repert. Bd. XXXVIII, S. 337. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IX, S. 304.

Die Chrysophansäure wird dann noch durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Fuselöl oder Essigsäurehydrat gereinigt. Aus den Wurzeln von *Rheum rhaponticum* lässt sich die Chrysophansäure in gleicher Weise wie aus der gewöhnlichen Rhabarberwurzel darstellen.

Zur Darstellung von Rumicin aus der Wurzel von *Rumex obtusifolius* hat Riegel[1]) verschiedene Vorschriften gegeben. Man kann die zerkleinerte Wurzel mit Aether ausziehen, den Aether abdestilliren, und die beim Erkalten sich abscheidende dunkel gelbbraune Masse abfiltriren, mit Aether abwaschen und nach dem Auspressen mit 90procentigem Alkohol auskochen; die beim Erkalten des Filtrats sich abscheidende Chrysophansäure wird zuerst aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch mehrmaliges Behandeln mit ammoniakhaltendem Weingeist und Fällen mit Essigsäure gereinigt; der zuletzt erhaltene Niederschlag wird aus Alkohol, zuletzt aus Aether krystallisirt.

Die Chrysophansäure krystallisirt in goldgelben metallisch glänzenden Nadeln; bei 100° C. getrocknet, erscheint sie als eine orangegelbe goldglänzende Masse, ähnlich dem krystallisirten Jodblei; aus Benzol krystallisirt sie in blassgelben bis orangefarbenen sechsseitigen Tafeln (monoklinometrischen Prismen); aus Alkohol oder Essigsäure in moosartigen Aggregaten von blätterigen Krystallen (de la Rue und Müller). Die Chrysophansäure ist geruchlos und fast geschmacklos, löst sich kaum in kaltem Wasser, in starkem Alkohol oder Aether ist sie besonders in der Wärme leichter löslich, nach de la Rue und Müller löst sie sich beim Sieden in 224 Thln. 86procentigem und in 1126 Thln. 30procentigem Weingeist; eine sehr verdünnte Lösung erscheint noch merklich gelb gefärbt. Die Säure schmilzt bei 162° C. ohne sich zu zersetzen, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei höherer Temperatur verdampft ein kleiner Theil der Chrysophansäure unzersetzt, und sublimirt in goldgelben Nadeln, der grössere Theil wird zersetzt, wobei ein kohliger Rückstand bleibt. Die Säure löst sich, ohne zersetzt zu werden, in concentrirter Schwefelsäure; Wasser fällt sie aus der Lösung; verdünnte Salpetersäure verändert die Säure selbst bei fortgesetztem Kochen nicht; durch concentrirte Salpetersäure wird sie erst beim Kochen zersetzt und in eine rothe Substanz verwandelt, welche mit Ammoniak eine violettrothe Lösung giebt, die nun durch Essigsäure nicht mehr gefällt wird, aus der sich aber beim Kochen mit Kali, unter Entwickelung von Ammoniak, ein violetter unlöslicher Körper abscheidet. Chrysophansäure in Kalilauge gelöst, wird selbst beim Eindampfen bis zur Trockne nicht zersetzt, und selbst beim Schmelzen mit Kalihydrat tritt erst nach längerem oder stärkerem Erhitzen eine Bläuung und dann Zersetzung ein, wobei sich ein dem Caprylalkohol ähnlicher Geruch zeigt. Aus der Lösung von Chrysophansäure in Kalilauge scheidet sich allmälig ein flockiger Niederschlag ab; wird die Flüssigkeit bei Ueberschuss von Kali mit Traubenzucker versetzt, so wird bei Abschluss der Luft die Flüssigkeit bräunlich gelb und der Niederschlag verschwindet, während bei Zutritt von Luft die ursprüngliche Färbung und der Niederschlag wieder entstehen (de la Rue und H. Müller).

Die Chrysophansäure ist eine sehr schwache Säure, so dass sie nicht die Kohlensäure austreiben kann, und keine feste Verbindung

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. IV, S. 72 u. 129.

mit den Basen eingeht; auch die Lösung in Ammoniak beim Verdampfen alles Ammoniak verliert. Sie löst sich in Alkalien mit schön dunkelrother Farbe; diese Färbung ist so charakteristisch, dass eine verdünnte Lösung der Säure ein sehr empfindliches Reagenz auf Alkalien ist. Die chrysophansauren Alkalien sind violett oder blau; wird die Lösung der Säure in überschüssiger Kalilauge eingedampft, so scheidet das Salz sich in blauen Flocken ab, in Wasser lösen sich die Flocken wieder mit rother Farbe. Beim Abdampfen des gelösten Ammoniaksalzes geht Ammoniak fort. Die alkalischen Salze werden durch Barytsalze und essigsaures Bleioxyd gefällt, die Niederschläge zersetzen sich an der Luft unter Anziehung von Kohlensäure. Eine siedende weingeistige Lösung der Säure giebt bei Zusatz von in Alkohol gelöstem basisch-essigsauren Bleioxyd (nicht mit neutralem Salz) einen schwach gelblichen Niederschlag, der bei Zusatz von Wasser und Kochen damit verschwindet, indem sich jetzt gelatinöse schön carminroth gefärbte Flocken auscheiden; diese sind im Wasser unlöslich, und werden durch Waschen mit Alkohol zersetzt; beim Trocknen an der Luft zieht das Salz Kohlensäure an, so dass sich das Atomgewicht der Säure nicht daraus bestimmen lässt; im luftleeren Raum getrocknet stellt es nach dem Zerreiben ein zinnoberrothes Pulver dar. *Fe.*

Chrysopras wurde ein durch Nickel apfelgrün gefärbter Chalcedon genannt, sowie auch ähnlich gefärbter Opal und dieser als unreifer Chrysopras unterschieden. Auch für gewisse Topase findet sich der Name Chrysopras gebraucht.

Chrysopraserde, grüne, syn. Pimelith.

Chrysoretin nennen Bley und Diesel[1]) ein gelbes Harz, welches sie aus den Sennesblättern erhielten, indem sie das wässerige Extract derselben nach dem Eindampfen im Wasserbade zuerst mit Alkohol extrahirten, dann die alkoholische Lösung abdampften und mit Aether behandelten. Man verdampft die ätherische Lösung, wobei das sogenannte Chrysoretin als eine bräunlich gelbe harzige Masse zurückbleibt, unzweifelhaft ein Gemenge verschiedener Substanzen; die Masse schmeckt bitter und hat den Geruch nach Sennesblättern. Dieses unreine Harz löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol oder Aether; die ätherische Lösung ist schön goldgelb wie die Chrysophansäure; es löst sich auch in Alkalien mit schön rother Farbe, ähnlich wie die genannte Säure, und wegen dieser Aehnlichkeit ist es Chrysoretin genannt. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Säuren gefällt; die Lösung wird durch Bleiessig, Zinnchlorür und salpetersaures Quecksilberoxydul niedergeschlagen, salpetersaures Silberoxyd wird dadurch reducirt. Ob dieses unreine Harz Chrysophansäure oder eine ähnliche Säure enthält, wäre durch eine weitere Untersuchung zu ermitteln. *Fe.*

Chrysorhamnin. Ein von Kane aus Gelbbeeren durch Ausziehen mit Aether dargestellter Farbstoff (s. Bd. III, S. 428); Gel-

---

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LV, S. 273; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 828.

latly[1]) erhielt durch Ausziehen mit Aether nur ein grünes Harz, aber keinen krystallisirbaren gelben Farbstoff.

Chrysorin, eine Legirung von 100 Kupfer auf 51 Zink, welche dem 20karätigen Golde vollkommen ähnlich sein soll [2]).

Chrysotil s. Serpentin 1ste Aufl. Bd. VII, S. 842.

Chrysulca (von χρυσὸς, Gold, und ἕλκω, ich scheide) wurde früher die Salpetersäure genannt (zuerst 1516 in Budé *de asse*), weil sie zum Scheiden von Gold und Silber dient.

Chulariose, syn. unkrystallisirbarer Zucker, Fruchtzucker (s. unter Zucker.)

Churrus s. unter Chaschisch.

Chusit, syn. Olivin.

Chyaziksäure, Name für Blausäure, gebildet aus den Anfangsbuchstaben der Elemente *Carbon Hydrogen* und *Azot*; Porret nannte *Ferruretted-chyazic acid* die Ferrocyanwasserstoffsäure, *Sulphuretted-chyazic acid* die Rhodanwasserstoffsäure.

Chylus[3]) nennen die Physiologen die schwach alkalische bisweilen neutrale, bald durchsichtig opalisirende bald milchweisse Flüssigkeit, die vom Darm aus durch das Gekröse und die Gekrösdrüsen der mittleren Wurzel des Milchbrustganges zuströmt.

Begreiflicher Weise beziehen sich unsere Erfahrungen über den Chylus meist auf grössere Thiere, und zunächst auf das Gemenge von Chylus und Lymphe, welches im Milchbrustgange enthalten ist. Um sich erheblichere Quantitäten davon zu verschaffen, öffnet man unmittelbar nach Tödtung des Thieres, welches zwei bis fünf Stunden vorher gefüttert wurde, die Brusthöhle, und unterbindet den *Ductus thoracicus* kurz vor seiner Einmündung in die *Vena subclavia*; aus dem sorgfältig präparirten Milchbrustgange erhält man dann die grösste Menge möglichst blutfreien Chylus.

Derselbe stellt eine trübe weissliche auch wohl röthliche Flüssigkeit dar, deren Farbe und Lichtbrechung übrigens eben so wohl durch die Nahrung, als auch durch die Periode der Verdauung, in welcher sie gesammelt wurde, einigermaassen modificirt wird. Die weissliche, opalisirende Färbung ist besonders deutlich, wenn man den Chylus im Momente der grössten Verdauungsthätigkeit beobachtet, ganz besonders aber nach dem Genusse fetter Nahrung. Gegen das Ende des *Ductus thoracicus* soll er eine rosenrothe Färbung annehmen. Der Geschmack des Chylus ist unangenehm, ein wenig salzig, sein Geruch samenähnlich, seine

---

[1]) New. Phil. Edinb. Journ. T. VII, p. 252; Chem. Centralbl. 1858, S. 477.

[2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. LXIII, S. 156.

[3]) Lehmann, Lehrbuch der physiologischen Chemie. Leipzig 1853, Bd. II, S. 244 bis 258. — Derselbe, Zoochemie. Leipzig. 1858. S. 216 bis 227. — H. Nasse, Handwörterb. d. Physiologie, Artikel Chylus, Bd. I, S. 221. — Tiedemann u. Gmelin, Die Verdauung nach Versuchen. 1831, Bd. I, S. 162; Bd. II, S. 66. — Fr. Simon, med. Chemie Bd. II, S. 242. — O. Rees, Edinb. and Dublin. Philos. Magaz. Febr. 1841, p. 156. — Philos. Transact. 1842, p. 82. — Marcet, Ann. de chim. et de phys. T. II, p. 52.

Consistenz ungefähr gleich jener des Blutes, sein specif. Gewicht dagegen geringer (1,021 bis 1,022 nach Marcet). Wird der Chylus aus dem Milchbrustgange entfernt und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so gerinnt er und verwandelt sich in eine zitternde Gallerte, nach einiger Zeit erfolgt ganz ähnlich wie beim Blute die Scheidung in Serum und Kuchen. Der Kuchen verhält sich wie der Faserstoff des Blutes, er ist aber weicher, das Serum ist milchartig opalisirend, und reagirt deutlich alkalisch.

Die Formelemente des Chylus, welche das Mikroskop constatirt, sind Molekularkörnchen, Zellenkerne, cytoide Körperchen mit einfachem oder mehrtheiligem Kern (Chyluskörperchen) und Fetttröpfchen; farbige Blutkörperchen finden sich nur vereinzelt im Chylus des Milchbrustganges.

Die chemischen Bestandtheile des Chylus sind so ziemlich dieselben wie die des Blutplasmas: Fibrin, Albumin, Fette, nur zum Theil verseift, und nach der Beschaffenheit der Nahrung qualitativ verschieden, Extractivstoffe und dieselben unorganischen Salze, wie sie im Blute vorkommen. Ob übrigens Eisen ein constanter Bestandtheil des Chylus, unterliegt noch der Controverse.

Zucker hat man im Chylus nur nach stärkmehlreicher Nahrung, und auch da nur in Spuren aufgefunden, Gallenbestandtheile dagegen, Rhodanverbindungen, Ammoniaksalze und schwefelsaure Salze nicht nachweisen können.

In dem aus dem Milchbrustgange eines Stieres, welcher mit Fleisch gefüttert war, mittelst einer Fistel entleerten Chylus fand A. Wurtz einen erheblichen Gehalt an Harnstoff, den er auch im Chylus und in der Lymphe anderer Thiere nachwies.

Das Albumin des Chylus ist reicher an Alkali als das des Blutes; es gerinnt daher nicht in grösseren Flocken und Klumpen, wird durch Essigsäure theilweise gefällt, und beim Abdampfen der unvollkommen coagulirten Flüssigkeit bilden sich caseïnähnliche Häute. Wirkliches Caseïn ist zwar als Bestandtheil angegeben, aber nicht nachgewiesen. Unter den anorganischen Salzen wiegen die Alkalien, und namentlich das Kochsalz, vor. Die quantitative Zusammensetzung des Chylus ist begreiflicher Weise sehr wechselnd, es haben daher die unten folgenden Zahlen nur den Zweck, einen ungefähren Ausdruck für dieselbe zu geben:

Bestandtheile.	Chylus aus den Lymphgefässen des Darmes vom Esel. Owen Rees.	Chylus aus dem Ductus thoracicus von Pferden. Fr. Simon.	Chylus von einer Katze. Nasse.
Wasser	902,37	928,00	905,7
Albumin	35,16	46,43	48,9
Fibrin	3,70	0,80	1,3
Extractivstoffe	15,65	5,32	—
Fette	36,01	10,01	32,7
Salze	7,11	8,40	11,4

Einen sehr wesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Chylus übt die Verdauung aus, ebenso aber auch die Galle. Schon Tiede-

mann und Gmelin hatten gefunden, dass bei Hunden, denen der Gallengang unterbunden war, der Chylus nicht milchweiss, sondern durchsichtig ist, und die gleiche Beobachtung wurde von Bidder und Schmidt an Thieren gemacht, denen die Galle durch Gallenblasenfisteln entzogen wurde. Da nun die milchweisse Farbe des Chylus vom Fett herrührt, so muss bei Mangel der Galle der Fettgehalt des Chylus eine beträchtliche Verminderung erleiden.

Da der von den Darmzotten gesammelte Chylus in den Mesenterialdrüsen in die innigste Berührung mit der Blutflüssigkeit kommt, so erleidet er schon durch den Austausch seiner Bestandtheile mit denen des Blutes auf seinem Wege zum *Ductus thoracicus* Veränderungen. Fibrin scheint erst jenseits der Mesenterialdrüsen im Chylus aufzutreten; nach der *Cysterna chyli* hin vermehrt sich der Gehalt an Albumin und festen Bestandtheilen überhaupt, nur das freie Fett verschwindet theilweise, indem es theils verseift wird, theils zur Zellenbildung verwendet wird.

Auf Grund allerdings nur sehr ungefährer Beobachtungen nimmt man an, dass die in 24 Stunden aus dem Milchbrustgange in die *Vena subclavia* tretende Flüssigkeit etwa ebenso viel betrage, als die gesammte Blutmasse des Körpers. *(Vl.) G.-B.*

Chymosin nennt Deschamps den die Chymusbildung bewirkenden Bestandtheil des Magensaftes, also denselben Körper, der von Schwann als Pepsin bezeichnet ist (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 137 u. Magensaft Bd. V, S. 13).

Chymus nennt man den Brei, in welchen die genossenen Speisen in Folge der Verdauung im Magen unter Einwirkung des Magensaftes umgewandelt werden. Nach der Natur und den Bestandtheilen der Speisen ist daher auch die chemische Zusammensetzung des Chymus verschieden. Die allgemeinsten Bestandtheile der verschiedenen Nahrungsmittel des Menschen und der meisten Thiere sind Albuminate, Fette, Kohlenhydrate und unorganische Salze. Beim Uebergang in Chymus erleiden jedoch mehrere dieser Stoffe eigenthümliche chemische Veränderungen; der Zucker geht theilweise in Milchsäure und vielleicht auch in Buttersäure über, die Albuminate, wenn geronnen, werden gelöst und verwandeln sich in Peptone, Parapeptone und Metapeptone, Stärke wird zum Theil in Dextrin umgesetzt; Veränderungen, deren bis jetzt noch sehr dunkle Ursache wahrscheinlich in dem Zusammenwirken der im Magen vorhandenen freien Säure, des eigenthümlichen Magenferments, des sogenannten Pepsins, und des dem Magen beigemischten Speichels zu suchen ist.

Aus diesen Daten lässt sich die chemische Zusammensetzung des Chymus besser einsehen, als durch Mittheilung vieler Analysen, die doch immer nur eine aus Millionen möglichen Zusammensetzungen angeben. Seinen physikalischen Eigenschaften nach bildet der Chymus eine trübe, milchige, breiartige Flüssigkeit von weisslicher oder grauer Farbe, welche sauer reagirt und einen sehr verschiedenen Geruch zeigt. Bei säugenden Thieren und Kindern, die hauptsächlich Milch geniessen, ist der Geruch nach Buttersäure vorherrschend. *(Vl.) G.-B.*

Chytophyllit, Blätterschmelz, nennt Hausmann[1]) ein

---

[1]) Beitr. z. metallurg. Krystallkunde 1850, S. 35; Nachrichten v. d. k. Ges. d.

wegen ihres ausgezeichnet grossblätterigen Gefüges eine Eisenhohofen-Schlacke; ihre Zusammensetzung ist $RO.RO_3$; worin RO Eisenoxydul und zum Theil Kalk, RO_3 Kieselsäure zum Theil ersetzt durch Thonerde ist. Hausmann erhielt solche Schlacke von den Hohöfen zu Neuwerk, Altenau und Elend am Harz, sie kommen, nach ihm, aber auch in anderen Hütten vor. Sandberger erhielt solche Schlacken von verschiedenen Hütten im Nassauischen, von der Concordienhütte bei Bendorf u. a. m. *Fe.*

Chytostilbit nennt Hausmann[1]) strahlige Schlacken, welche die Zusammensetzung des Augits haben, $3\,RO\,.\,2\,SiO_3$, worin aber die Kieselsäure zum Theil durch Thonerde ersetzt ist.

Cibotium Cumingii. Der mit Haaren besetzte Stamm dieser zu den Farrnkräutern gehörenden Pflanze kommt aus Ostindien nach Holland unter dem Namen *Penghawar Djambi* oder *Pakoe Kidang*, und ist als blutstillendes Mittel sehr gerühmt.

Die Analyse hat darin Wachs, Harz, Gerbsäure, Quellsäure u. s. w. nachgewiesen (v. Bemmelen[2]).

Cicer. Die Samen von *Cicer arietinum*, Kichererbse, schwitzt an den Haaren des Stengels der Blätter und Hülsen eine saure Flüssigkeit aus, welche Oxalsäure und Essigsäure, vielleicht auch Aepfelsäure, nach Dispan eine eigenthümliche Kichererbsensäure enthält.

Cichorienwurzel. Die Wurzel von *Cichorium Intybus* L. Sie hat eine sehr ausgedehnte Anwendung zur Darstellung des als Surrogat für Caffee oder als Zusatz so vielfach verwendeten Cichoriencaffees.

Nach Bibra[3]) enthalten 100 Thle. der cultivirten (I.) und der wilden (II.) Cichorienwurzel, beide im Herbst gesammelt:

	I.	II.
Fett, in Alkohol nicht löslich	0,07	0,47
Harz	0,84	0,96
Organische Säure, nur durch Bleiessig fällbar	1,01	1,18
Organische Säure, auch durch Bleizucker fällbar	2,54	2,51
Zucker	22,08	37,81
Inulin	19,12	10,90
Albumin	0,12	0,15
Gerbsäure und ätherisches Oel	Spur	Spur
Pflanzenfaser	54,21	46,00

Hier tritt der grosse Unterschied im Gehalt an Zucker und Inulin hervor, ob dieser constant sich zeigt, müssten weitere Untersuchungen zeigen.

Anderson[4]) fand in zwei cultivirten Cichorienwurzeln, eine bei Yorkshire a. die andere bei Glasgow b. gebaut, 18 bis 20 Proc. Wasser, 100 Thle. trockne Wurzel enthielten:

	a.	b.
Stickstoff	1,6	1,5
Asche	3,6	6,7

Wissensch. z. Göttingen 1856, No. 12; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 26, 710; 1856, S. 842; Ebendas. 1851, S. 768. — [1]) Nachricht. v. d. k. Ges. d. Wissensch. z. Göttingen 1856, No. 12; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 843. — [2]) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. Bd. V, S. 321. — [3]) Abhandl. d. naturw. Com. d. Bayr. Akad. 1858, Bd. II, S. 287. — [4]) Journ. of Agric. Soc. of Scotland July 1853, p. 61; Pharm. Centralbl. 1853, S. 525.

Die Asche hat die nachstehend unter I. und II. angegebene Zusammensetzung.

Graham, Stenhouse und Campbell[1]) haben auch die Asche von vier Sorten Cichorienwurzeln untersucht: III. schwarze Yorkshire, IV. englische, V. fremde, VI. von Guernsey.

Die Asche besteht in 100 Thln. aus:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kali	34,6	55,2	33,5	24,9	29,6	32,1	46,6
Natron . . .	8,9	—	8,1	15,1	2,0	3,8	—
Kalk	10,1	7,9	9,4	9,6	5,0	5,3	11,3
Magnesia . .	6,7	4,1	5,3	7,2	3,4	3,8	2,6
Eisenoxyd. .	0,8	1,0	3,8	3,1	5,3	3,5	1,0
Kieselsäure .	4,4	1,3	3,8	2,6	12,7	10,5	0,8
Schwefelsäure	15,2	6,2	10,3	10,5	5,4	6,0	7,1
Phosphorsäure	16,2	13,0	10,6	11,3	7,0	6,6	7,1
Chlorkalium .	—	2,3	—	—	—	—	1,6
Chlornatrium	3,0	8,8	—	—	—	—	1,1
Chlor . . .	—	—	4,9	4,7	3,2	4,5	—
Sand	—	—	9,3	8,1	23,1	20,2	—
Kohlensäure .	—	—	1,8	2,3	2,8	3,2	20,5

Die Blätter der Cichorienpflanze enthalten in 100 Thln. 90,9 Thle. Wasser und 1,42 Thle. Asche; diese hat die unter VII. angegebene Zusammensetzung (Anderson).

Beim Rösten der Cichorienwurzel entweichen verschiedene flüchtige Producte; werden sie condensirt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem scharfen Geruch; die Flüssigkeit färbt die Haut dauerhaft dunkelbraun, und enthält auch etwas Gerbsäure. Das wässerige Infusum der gerösteten Cichorienwurzel enthält Zucker, Röstbitter, empyreumatische Oele, Gold- und Silbersalze stark reducirende Substanzen und durch Bleisalze fällbare organische Säuren.

Der Geschmack eines reinen Cichorieninfusums ist unangenehm, mehrere Tassen getrunken bewirken Ekel, selbst Schwindel.

Die gerösteten und gemahlenen Cichorienwurzeln kommen nun entweder als solche in den Handel, oder sie erhalten allerlei Zusätze zum Theil um sie zu verbessern, wie Caffee, oft ausgezogener, dann auch wohl geröstete Rüben, Zucker und dergleichen; theils um betrügerischer Weise das Gewicht zu vermehren, so verschiedene organische Substanzen, Mehl und dergleichen oder auch erdige Zusätze, die zuweilen die Hälfte des Cichoriencaffees betragen sollen. Chevallier, Lassaigne und Andere[2]) haben solche Untersuchungen ausgeführt.

Fe.

Cicuta virosa L., Wasserschierling. Das Kraut wie die Wurzeln dieser Pflanze sollen ein noch nicht untersuchtes flüchtiges Alkaloid, Cicutin, enthalten, welches durch Destillation des mit Wasser, nach Polex[3]), unter Zusatz von etwas Säure, dargestellten Extracts mit

[1]) Pharm. Centralbl. 1857, S. 55. — [2]) Journ. de chim. méd. [3.] T. V, p. 276; T. VI, p. 123; T. X, p. 424; Journ. de pharm. [3.] T. XXIV, p. 210; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXX, S. 378; Pharm. Centralbl. 1849, S. 524; 1850, S. 400, 1854, S. 621. — [3]) Polex, Archiv d. Pharm. Bd. XVIII, S. 174. — Wittstein, Buchn. Repert. T. LXVIII, p. 15.

Kalilauge erhalten wird; das wässerige alkalisch reagirende Destillat soll den Geruch der Pflanze in hohem Grade besitzen. Das weingeistige Extract der Wurzeln soll im hohen Grade giftig wirken.

Die Wurzeln geben bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel (800 Pfund Wurzeln etwa 3 Pfund Oel), welches keine giftigen Eigenschaften hat (Simon).

Der Same des Wasserschierlings giebt bei der Destillation mit Wasser ein farbloses flüchtiges Oel (aus 10 Pfund trockener Samen etwa $^1/_8$ Pfund Oel), welches wie das Römisch-Kümmelöl (*Oleum cumini*) riecht, und auch Cuminol und Cymen (s. d. Art.) enthält[1]. *Fe.*

Cider, *Cidre*, *Cider*, Obstwein, wird in manchen Gegenden Deutschlands so wie in Frankreich und in England die durch Gährung aus Obstsaft, namentlich von Aepfeln, aber auch aus Birnen erhaltene weinige Flüssigkeit genannt (s. unter Wein).

Cimicinsäure. Eine den fetten Säuren der Oelsäurereihe sich anschliessende Säure, (1860) von Carius[2]) dargestellt. Formel: $C_{30}H_{28}O_4 = HO\,.\,C_{30}H_{27}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{30}H_{27}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Die Säure findet sich in der grauen Blattwanze (*Rhaphigaster punctipennis* zu dem *Genus Cimex* gehörig, daher der Name), und in der übelriechenden auf Papier Fettflecke machenden Flüssigkeit, die sie, wenn gereizt, ausspritzen.

Zur Darstellung der Säure fängt man die Thiere in einem Glase mit etwas starkem Alkohol auf, lässt sie einige Tage damit stehen, filtrirt und wäscht auf einem Trichter mit etwas kaltem starken Alkohol nach. Nach dem Abtropfen des Alkohols, der eine harzige bräunliche Substanz, aber wenig Fettsäure auszieht, zerdrückt man die Thiere und zieht sie mit kaltem Aether aus; beim Verdampfen des Aethers bleibt etwas gefärbte Fettsäure zurück; man verbindet die Säure mit Baryt, wäscht das Salz mit Wasser und dann mit verdünntem Weingeist aus, zerlegt mit Salzsäure und trocknet das Fett bei 40° bis 50°C. über Chlorcalcium. 200 bis 300 Blattwanzen gaben gegen 12 Gramm Fettsäure, und die von Fett befreiten getrockneten Thiere wogen etwa 23 Gramm.

Die Cimicinsäure ist eine gelblich krystallinische Masse von eigenthümlichem schwach ranzigen Geruch; leichter als Wasser, unlöslich darin, schwer löslich in absolutem Alkohol, sie löst sich in allen Verhältnissen in Aether, und krystallisirt daraus beim langsamen Verdunsten in farblosen sternförmig vereinigten Nadeln. Die Säure schmilzt bei 44°C., bei der trockenen Destillation giebt sie neben Gasen ein beim Erkalten erstarrendes Oel, das etwas unzersetzte Säure enthält.

Cimicinsäure mit Phosphorchlorid zusammengebracht, entwickelt unter Erwärmen Chlorwasserstoffgas; die nach beendigter Einwirkung farblose Flüssigkeit giebt mit kaltem Wasser geschüttelt Cimicylchlorür als ein in Wasser zu Boden sinkendes, bei ungefähr 44°C. erstarrendes Oel, das nicht deutlich krystallisirt, in Aether sich unverändert löst; in Alkohol gelöst giebt es sogleich Cimicinsäure-Aether und Chlor-

[1]) Trapp, Bullet. de l'acad. St. Petersbourg, T. XVI, p. 298; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 428; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 444.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 147.

wasserstoff; auch mit Kalihydrat setzt es sich sogleich um in Kalisalz und Chlorkalium.

Die Cimicinsäure ist in alkoholischer Lösung stark sauer; sie löst sich beim Erwärmen leicht in wässerigen Alkalien. Die cimicinsauren Salze $RO . C_{30}H_{27}O_3$, verhalten sich ganz wie die Salze der fetten Säuren; die cimicinsauren Alkalien sind in wenig Wasser löslich, durch mehr Wasser werden die Lösungen opalisirend, sie schäumen wie Seifenlösung, und werden durch überschüssiges Alkali so wie durch Chlornatrium aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Die Salze der Erdalkalien, Erden und schweren Metalle sind in Wasser oder Alkohol nicht merkbar löslich, nur das Bleisalz scheint sich in Aether ein wenig zu lösen.

Cimicinsaures Aethyloxyd, $C_{34}H_{32}O_4 = C_4H_5O . C_{30}H_{27}O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{30}H_{27}O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$, bildet sich beim Lösen von Cimicylchlorür in Alkohol. Die Lösung wird erwärmt, der Aether mit Wasser gefällt und getrocknet. Der cimicinsäure Aether ist ein hellgelbes Oel, ähnlich aber stärker riechend als die freie Säure, leichter als Wasser, erstarrt nicht bei 0° C.; löst sich leicht in Alkohol, wird beim Erhitzen braun.

Cimicinsaurer Baryt, $BaO . C_{30}H_{27}O_3$, wird durch Fällen erhalten, ist unlöslich in Wasser.

Cimicinsaures Bleioxyd, $PbO . C_{30}H_{27}O_3$, ein weisser flockiger Niederschlag, der bei dem Trocknen zusammenbackt, zersetzt sich beim Schmelzen.

Cimicinsaures Kali: $KO . C_{30}H_{27}O_3$. Die Lösung von Cimicinsäure in absolutem Alkohol mit etwas Kali versetzt und dann mit Kohlensäure gesättigt, giebt beim Abdampfen des Filtrats eine amorphe Seife, die an der Luft feucht wird und beim Erhitzen schmilzt; die Lösung hat die Eigenschaft der Seifenlösung.

Cimicinsaurer Kalk, $CaO . C_{30}H_{27}O_3$, ein in Wasser unlösliches weises Salz, durch Fällung als käsiger Niederschlag erhalten.

Cimicinsaures Natron: $NaO . C_{30}H_{27}O_3$. Eine Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge wird durch überschüssige concentrirte Natronlauge gefällt; die ausgepresste körnige Masse wird in absolutem Alkohol kochend gelöst; aus dem Filtrat scheidet sich der grösste Theil des Salzes beim Erkalten in dicken Flocken aus. Das Salz ist eine weisse seifenartige amorphe Masse, es verhält sich wie das Kalisalz.

Cimicinsaures Silberoxyd, $AgO . C_{30}H_{27}O_3$, ein weisser flockiger Niederschlag, der am Licht rasch violett und braun wird, nach dem Trocknen pulvrig ist, und dann schon unter 100° C. schwarz wird.

Fe.

Cimmol, syn. Cinnamylwasserstoff (s. d. Art.).

Cimmyl nannte Löwig das sauerstofffreie Radical $C_{18}H_7$, welches sich in der Zimmtsäure annehmen lässt.

Cimolit, *Oreta Cimolia*, *Argile Cimolite*, *Cymolite*, wohl nur eine Abänderung des Kaolin, von der Insel Argentiera oder Kimoli, ist derb, mit erdigem Bruche und Andeutung schiefriger Bildung, grau, matt, beim Streichen wachsartig glänzend, undurchsichtig, weich und schneid-

bar, hat das specif. Gewicht = 2,0 bis 2,19. Er haftet ziemlich stark an der Zunge, erweicht im Wasser ohne plastisch zu werden, wie manche Thone, und bildet mit Wasser zusammengerieben eine breiartige Masse. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, wird anfangs dunkler, später weiss und verhält sich wie viele Thone. Klaproth[1]) fand darin 54,0 Proc. Kieselsäure, 26,5 Thonerde, 1,5 Eisenoxyd, 5,5 Kali, 12,0 Wasser.

Cinacrol. Nach Hirzel Product der Einwirkung von Jod auf Wurmsamenöl (s. d. Art.).

Cinaeben, Cinaebencamphor } Nach Hirzel[2]) Bestandtheile des Wurmsamenöls (s. d. Art.).

Cinaephan, Cinaephen, Cinaephon } Nach Hirzel Producte der Einwirkung von Jod auf Wurmsamenöl (s. d. Art.).

Cinchonetin, Zersetzungsproduct des Cinchonins durch Bleihyperoxyd (s. unter Cinchonin).

Cinchonicin[3]). Zersetzungsproduct des Cinchonins und Cinchonidins durch Wärme, (1853) von Pasteur entdeckt. Es ist, nach ihm, isomer mit Cinchonidin, daher seine Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2$.

Das Cinchonicin bildet sich ähnlich wie das Chinicin durch Erhitzen von Cinchonin- oder Cinchonidinsalzen, am besten wird das schwefelsaure Salz zuerst mit etwas Schwefelsäure und Wasser befeuchtet, und dann 3 bis 4 Stunden auf 120° bis 130° C. erhitzt, wobei es selbst nach Entweichen allen Wassers geschmolzen bleibt.

Das Cinchonicin zeigt alle Eigenschaften wie das Chinicin (s. d. Art.), und polarisirt auch wie dieses schwach rechts; durch Erhitzen muss hier also im Cinchonin eine stark rechtsdrehende, im Cinchonidin eine stark linksdrehende Atomgruppe zerstört sein. *Fe.*

Cinchonidin von Wittstein[4]). Ein angeblich eigenthümliches Alkaloïd, von Wittstein aus einer Rinde, die er *China pseudoregia* nennt, dargestellt. Formel $C_{36}H_{20}N_2O_2$; danach hat sie fast die gleiche Zusammensetzung wie das Cinchonidin von Pasteur, mit dem sie auch in den Eigenschaften sehr nahe übereinstimmt, nur ist sie in Alkohol und Aether weniger löslich. Nach de Vrij ist diese Base ein Gemenge von rechtsdrehendem Cinchonin mit etwas linksdrehendem Cinchonidin. Herapath schliesst aus dem Verhalten gegen Jod, dass diese Base mit keiner der anderen Chinabasen übereinstimme und eigenthümlich sei.

Wittstein giebt an, dass die Base in farblosen schiefrhomboidischen Nadeln krystallisire, bitter schmecke, sich bei 18° C. in 3287 Thln. Wasser, 88 Thln. Alkohol von 0,833 specif. Gewicht und 398 Thln.

---

[1]) Dessen Beiträge, Bd. VI, S. 284. — [2]) Zeitschr. f. Pharm. 1854 u. 1855; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 591; 1855, S. 655. — [3]) Literatur s. bei Chinicin. — [4]) Wittstein's Viertelsjahrschrift Bd. V, S. 511; Bd. VII, S. 535; Chem. Centralbl. 1856, S. 840; 1858, S. 920; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 544.

Aether löse, in der Siedhitze aber in 596 Thln. Wasser oder 19 Thln. Alkohol. Die lufttrockenen Krystalle verlieren auch beim Erhitzen nichts an Gewicht, schmelzen bei 169° C., geben mit Chlorwasser und Ammoniak eine gelbliche Lösung.

Verschiedene Salze dieser Base sind von Crawfurd untersucht.

Chlorwasserstoff-Cinchonidin, $C_{36}H_{20}N_2O_2 . 2HCl + 14HO$, krystallisirt in farblosen Octaëdern, löst sich in 27 Thln. kaltem und 0,5 Thln. kochendem Wasser, in 5,4 kaltem und 0,5 kochendem Alkohol und in 10,5 Thln. Aether. Die Lösung giebt mit Platinchlorid einen hellorangefarbenen Niederschlag (28,48 Proc. Platin enthaltend).

Essigsaures Cinchonidin, $C_{36}H_{20}N_2O_2, HO.C_4H_3O_3 + 5HO$. Ein weisses krystallinisches neutrales Salz, leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether löslich.

Salpetersaures Cinchonidin, $C_{36}H_{20}N_2O_2 . HO . NO_5 + 8HO$, krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, löst sich in 1 Thl. kochendem und 73 Thln. kaltem Wasser.

Ein saures Salz, welches doppelt soviel Säure enthält als das krystallisirte, bildet eine gummiartige amorphe, leicht lösliche Masse.

Schwefelsaures Cinchonidin, $C_{36}H_{20}N_2O_2 . HO . SO_3 + 3HO$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln, löst sich bei 10° C. in 95 Thln. Wasser, in 48 Thln. Alkohol und 18 Thln. Aether, beim Sieden in 1 Thl. Wasser und 0,5 Thl. Alkohol. Mit Zusatz von Schwefelsäure abgedampft, bildet sich ein saures leicht lösliches amorphes Salz.

Aus der alkoholischen Lösung wird durch Zusatz von Jodtinctur ein Jodcinchonidinsalz von tiefbisterbraunem Körper- und röthlich brauner Oberflächenfarbe erhalten, und zeigt sich demnach von dem Cinchonidin und Chinidin Pasteur's wesentlich verschieden. Durch Säuren und Alkalien und andere Körper wird es in ähnlicher Weise zersetzt wie diese (Herapath). *Fe.*

Cinchonidin von Pasteur und Gerhardt, Chinidin von Winckler[1]) und Leers. Organische Base, in einigen Chinarinden vorkommend. Formel nach Leers $C_{36}H_{22}N_2O_2$; nach Pasteur ist sie isomer mit Cinchonin und also $C_{40}H_{24}N_2O_2$.

Die von Wittstein dargestellte Base, welche er Cinchonidin nennt kommt der Zusammensetzung nach dem Chinidin von Winckler sehr nahe, ist aber nach seinen Löslichkeitsverhältnissen davon verschieden (s. d. Art. S. 27).

Winckler fand das Cinchonidin in einer der *China Huamalies* ähnlichen Rinde, und in der *China Maracaibo*. Die China-Bogota enthält etwa 2,6 Proc. Alkaloïde, hauptsächlich Cinchonidin mit wenig Chinin. Es scheint, dass auch andere Chinarinden dieselbe Base enthalten, da das käufliche Chinin häufig Cinchonidin enthält, worauf auch Zimmer aufmerksam machte; ferner findet sie sich zum Theil im Chinoidin; Winckler glaubt, dass dieses Cinchonidin mit wasserfreiem Chinin gleiche Zusammensetzung habe, Leers stellte zuerst eine Elementar-

---

[1]) Winkler, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. VI, S. 65; Buchn. Repert. Bd. XCVIII, S. 384; Bd. XCIX, S. 1; Pharm. Centralbl. 1848, S. 308. — Leers, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 151; Pharm. Centralbl. 1853, S. 65. — Herapath: Chem. Gaz. 1858, p. 56; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 415. — Pasteur: s. unter Chinidin. — Stahlschmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 221; Pharm. Centralbl. 1854, S. 680.

analyse der Base an, und gab dieser die Formel $C_{36}H_{22}N_2O_2$, welche durch Stahlschmidt's Untersuchung bestätigt ist. Herapath hat Jodverbindungen dargestellt, wonach die Base die Formel $C_{57}H_{33}N_2O_5$ hätte, was noch sehr der Bestätigung bedarf.

Das Cinchonidin wird wie das Chinin dargestellt, und unrein auch als Nebenproduct bei der Fabrikation desselben erhalten. Winckler behandelt das unreine Cinchonidin (in Deutschland allgemein Chinidin genannt) zur Entfernung von Harz und Chinin mit Aether, löst den Rückstand in 80procentigem Alkohol, lässt langsam verdunsten, und reinigt durch Auflösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Verdunsten.

Nach Leers wird das käufliche Chinidin in Alkohol von 90 Proc. aufgelöst, und die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten an der Luft überlassen, wobei sich aber bald eine grünlich gelbliche harzartige Masse an den Rändern der Gefässe absetzt. Von den erhaltenen Krystallen nimmt man die schönsten heraus, wäscht sie mit Alkohol ab und löst dieselben in Alkohol wieder auf. Die nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren erhaltenen Krystalle werden fein gepulvert und so lange mit Aether geschüttelt, bis die Chininreaction auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak nicht mehr erscheint. Wird das so gereinigte Cinchonidin in Weingeist von 90 Proc. gelöst und die Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt es in farblosen glasglänzenden harten Prismen mit Kantenwinkel von 86° und 94°; die Flächen der Prismen sind stark gestreift; dieselbe starke Streifung zeigt sich auf den Abstumpfungsflächen der stumpferen Prismenkanten, nach welchen letzteren Flächen die Krystalle sehr vollkommen spaltbar sind. Die Krystalle sind an den Enden zugeschärft durch glänzende Flächen, welche unter einem Winkel von 114° 30′ zusammenstossen und auf die schärferen Prismenkanten aufgesetzt sind. Nach Bussy und Guibourt[1]) bildet die Base auch rectanguläre oder rhombische Oktaëder. Die leicht zerreiblichen Krystalle liefern ein schneeweisses Pulver, welches beim Reiben elektrisch wird. Die wässerige Lösung des Cinchonidins zeigt sich, nach Herapath, höchstens $^1/_{100}$ so stark fluorescirend wie die von Chinin. Das Cinchonidin schmeckt nicht so bitter wie das Chinin; 1 Thl. der Base löst sich bei 17° C. in 2580 Thln., und bei 100° C. in 1858 Thln. Wasser, in 45 Thln. kaltem und in 3,7 Thln. siedendem absoluten Alkohol, in 105 Thln. kaltem 90° Alkohol (nach Guibourt und Bussy; nach Pasteur in 12 Thln. Alkohol von 0,835); in 140 bis 150 Thln. Aether. In der alkoholischen Lösung lenkt das Cinchonidin den Lichtstrahl stark nach links ab, das Rotationsvermögen ist nach Pasteur $= [\alpha] = -144^0 61'$. Beim Erwärmen bis über 100° C. behalten die Krystalle ihren Glanz und ihre Form; stärker erhitzt schmelzen sie ohne Zersetzung und ohne Wasserabgabe erst bei 175° C. zu einer klaren weingelben Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten eine weissgraue krystallinische Masse bildet. Setzt man das Erhitzen über 175° C. fort, so entzündet sich die weingelbe Flüssigkeit und verbrennt mit rother stark russender Flamme, unter Entwickelung eines chinoylund bittermandelölartigen Geruches und mit Zurücklassung einer voluminösen leicht verbrennlichen Kohle.

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXII, p. 401; Pharm. Centralbl. 1855, S. 205.

Beim vorsichtigen Erhitzen geht das Cinchonidin von Pasteur in Cinchonicin über.

Unterwirft man das Cinchonidin mit Kalihydrat und etwas Wasser der Destillation, so erhält man einen gelben ölartigen Körper, welcher alkalisch reagirt und alle Eigenschaften des Chinolins zeigt.

Wird reines Cinchonidin fein gepulvert und mit Chlorwasser in Berührung gebracht, so löst es sich darin auf ohne besondere Erscheinung; setzt man Ammoniak hinzu, so bleibt die Lösung unverändert, während aus einer Cinchoninlösung das Cinchonin weiss ausgefällt und eine Chininlösung grasgrün gefärbt wird. Pasteur giebt auch an, dass diese Base durch Chlorwasser und Ammoniak nicht gefärbt wird. Nach einer Angabe von Buchner wird das Chinidin mit Chlorwasser und Ammoniak behandelt blassgrün, wahrscheinlich in Folge einer geringen Beimengung von Chinin.

Das käufliche Chinidin von Winkler enthält meistens noch Pasteur's Chinidin beigemengt; lässt man ein solches Gemenge nach dem Lösen krystallisiren, so krystallisirt zuerst die letztere Base, die Krystalle verwittern aber an warmer Luft schnell, werden weiss und matt, während die Krystalle von Winckler's Chinidin durchsichtig und unverändert bleiben. De Vrij fand das käufliche Chinidin als Chinin enthaltendes Cinchonidin.

Das in Schwefelsäure gelöste Cinchonidin giebt mit Chromsäure versetzt eine blassgelbe Lösung, ganz ähnlich verhält sich das Cinchonin, während Chinin eine dunkelcitrongelbe Lösung giebt.

Das Cinchonidin verbindet sich leicht beim Erwärmen mit Jodmethyl; es bildet sich Jodwasserstoff-Methylcinchonidin $= C_{38}H_{25}N_2O_2I$ $= C_{36}(H_{21}.C_2H_3)N_2O_2.HI$. Aus kochendem Wasser krystallisirt, bildet das Salz weisse glänzende Krystalle, aus deren wässerigen Lösung auf Zusatz von Silberoxyd sich Jodsilber abscheidet, während Methylchinidin gelöst bleibt, beim Abdampfen der Lösung wird es zersetzt. In der wässerigen Lösung des Jodwasserstoffsalzes entsteht auf Zusatz von wenig Ammoniak eine milchige Trübung, die auf Zusatz von mehr Ammoniak wieder verschwindet (Stahlschmidt[1]).

Mit Schwefelsäure in weingeistiger Lösung mit Jod versetzt, bildet sich ein krystallisirtes schwefelsaures Jodcinchonidin, welches im reflectirten Licht goldgrün mit himmelblauer, indigblauer oder schwarzer Körperfarbe erscheint. Es ist von dem Jodchinin nur durch die Farben im reflectirten Licht zu unterscheiden (Herapath). *Fe.*

Cinchonidinsalze. Das Cinchonidin sättigt die Basen vollständig. Es giebt neutrale und saure Cinchonidinsalze, von denen die meisten deutlich krystallisiren und einige schöne grosse glasglänzende Krystalle liefern. Die meisten lösen sich im Allgemeinen leichter in Wasser als die Chininsalze; in Weingeist sind sie sehr leicht löslich, in Aether fast gar nicht. Die wässerigen Auflösungen der Cinchonidinsalze geben mit Kali, Natron, Ammoniak, den einfach- und doppeltkohlensauren Alkalien weisse pulverförmige Niederschläge, welche beim längeren Stehen krystallinisch erscheinen und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich sind. — Phosphorsaures Natron Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd geben weisse Nieder-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 221; Pharm. Centralbl. 1854, S. 680.

schläge; Goldchlorid giebt einen hellgelben, Platinchlorid einen orangegelben und Palladiumchlorür einen braunen Niederschlag. — Schwefelblausaures Ammoniak fällt die Salze weiss, Gerbsäure schmutzig gelb.

Ameisensaures Cinchonidin, durch Sättigen der reinen wässerigen Ameisensäure mit Cinchonidin erhalten, krystallisirt in langen schönen seideglänzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen.

Buttersaures Cinchonidin entsteht beim Versetzen einer weingeistigen Cinchonidinlösung mit wässeriger Buttersäure; aus der neutralen Lösung krystallisirt das Salz in grossen warzenförmigen Krusten von porcellanartigem Ansehen; es ist leicht löslich in Wasser und riecht stark nach Buttersäure.

Chinasaures Cinchonidin. Zur Darstellung dieses Salzes wird reine Chinasäure in Wasser gelöst und unter Erwärmen mit Cinchonidin gesättigt. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt aus der neutralen Lösung eine weisse seideglänzende Masse von kleinen Nadeln, die sich leicht lösen in Wasser und Alhohol.

Chlorsaures Cinchonidin wird durch wechselseitige Zersetzung von neutralem schwefelsauren Chinidin und chlorsaurem Kali dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 90 Proc. vollkommen rein erhalten. Es bildet lange weisse seideglänzende büschelförmig gruppirte Prismen. In gelinder Hitze schmilzt es zu einer durchsichtigen Masse, explodirt aber sehr heftig bei etwas stärkerer Hitze.

Chlorwasserstoffsaures Cinchonidin, neutrales, $C_{36}H_{22}N_2O_2 . HCl + 2 HO$, wird erhalten, wenn man reines fein gepulvertes Cinchonidin in Wasser vertheilt, und tropfenweise soviel Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen zusetzt, bis alles Cinchonidin gelöst ist und die Lösung neutral reagirt. Beim freiwilligen Verdunsten bildet das Salz grosse glasglänzende rhombische Prismen; 1 Thl. fordert zur Lösung 27 Thle. Wasser; in Alkohol ist es leicht löslich, in Aether fast gar nicht.

Chlorwasserstoffsaures Cinchonidin, saures, $C_{36}H_{22}N_2O_2 . 2 HCl + 2 HO$, wird erhalten, indem man der Lösung des neutralen Salzes noch ebensoviel Chlorwasserstoffsäure zusetzt, als es schon enthält. Beim freiwilligen Verdunsten schiesst es in schönen grossen gelben glasglänzenden Krystallen an, in Form von rhombischen Prismen.

Chlorwasserstoff-Cinchonidin-Platinchlorid: $C_{36}H_{22}N_2O_2 . 2 HCl + 2 PtCl_2 + 4 HO$. Chlorwasserstoffsaures Cinchonidin wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert mit Platinchlorid versetzt; der bei 110° C. getrocknete orangegelbe Niederschlag hat die angegebene Zusammensetzung.

Chlorwasserstoff-Cinchonidin-Quecksilberchlorid: $C_{36}H_{22}N_2O_2 . 2 HCl + 2 HgCl$ (bei 110° C. getrocknet). Eine weingeistige Cinchonidinlösung wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und eine gleiche Gewichtsmenge Quecksilberchlorid in Alkohol gelöst zugefügt. Nach dem Erkalten krystallisirt die Verbindung in kleinen perlmutterglänzenden Krystallgruppen aus, welche sich in kaltem Wasser sehr schwer lösen.

Citronensaures Cinchonidin. Entsteht durch Sättigen des reinen Cinchonidins mit reiner Citronensäure in der Siedhitze; nach dem Erkalten krystallisirt es aus der neutralen Lösung in kleinen wenig glänzenden Nadeln aus; schwer löslich in Wasser.

Essigsaures Cinchonidin. Fein zerriebenes Chinidin wird unter Erwärmen in Essigsäure gelöst; nach dem Erkalten krystallisirt es in feinen langen seideglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Das Salz verliert beim Trocknen leicht einen Theil seiner Säure. Ueberlässt man, nach Entfernung der ersten Krystalle, die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt ein Salz heraus, welches ein Haufwerk von halbkugelförmig gruppirten kleinen spitzen Nadeln bildet, von porcellanartigem Ansehen und leichter löslich ist als das erstere.

Fluorwasserstoffsaures Cinchonidin. Fein zerriebenes Cinchonidin, in Wasser suspendirt, wird in einen Apparat zur Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure gestellt; aus der gesättigten Lösung krystallisirt alsdann bei freiwilligem Verdunsten das Salz in weissen seideglänzenden Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen.

Hippursaures Cinchonidin. Sättigt man eine wässerige Lösung von Hippursäure mit Cinchonidin unter Erwärmen, so krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung das Salz in langen seideglänzenden Krystallen, welche das Ansehen und die Gestalt von Farrnkrautblättern haben und leicht löslich sind in Wasser und Alkohol.

Oxalsaures Cinchonidin. Setzt man zu einer weingeistigen Lösung von Cinchonidin, unter Erwärmen, so lange eine alkoholische Lösung von Oxalsäure, bis die Lösung neutral reagirt, so erhält man nach dem Erkalten lange weisse seideglänzende Nadeln, die sich schwer in Wasser lösen. Ueberlässt man nun die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt aus derselben ein Salz in warzenförmigen Krusten, von mattweissem Ansehen; es ist etwas leichter löslich als das erste.

Salpetersaures Cinchonidin wird erhalten durch Auflösen der Base in mässig verdünnter Salpetersäure als eine stark opalisirende Flüssigkeit, aus welcher beim Verdampfen über Schwefelsäure schöne grosse warzenförmige Krusten von emailartigem Ansehen auskrystallisiren; die Verbindung ist leicht löslich in Wasser.

Schwefelsaures Cinchonidin, neutrales, $C_{36}H_{22}N_2O_2.HO.SO_3$, durch Auflösen von Cinchonidin in verdünnter Schwefelsäure erhalten; aus der neutralen Lösung setzen sich sternförmig gruppirte lange seideglänzende Nadeln ab, die in Wasser ziemlich schwierig, in Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich sind.

Wird schwefelsaures Salz in Weingeist gelöst mit Jodtinctur versetzt (s. unter Chinidin Bd. II, 2, S. 1010), so bildet sich schwefelsaures Jodcinchonidin, das weniger löslich ist als das entsprechende Chinidinsalz, aber etwas leichter als das Chininsalz, von dem es sich schwierig trennen lässt. Das schwefelsaure Jod-Cinchonidin soll mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren: $C_{57}H_{33}N_2O_5 . I_3 . 2 HO + S_2O_6 + 5 HO$ (?), ein optisch wirksames Salz; $+ 9 HO$ ein gelbes seideglänzendes Salz; mit $3 HO$ ein trockenes olivenfarbiges Salz. Das Salz mit $5 HO$ zeigt blaue Körper- und messinggelbe Oberflächenfarbe, in Masse erscheint es grün. Es ist optisch wirksam. Bleiben die Krystalle dieses Salzes in der sauren Mutterlauge, so wandeln sie sich in das goldgelbe seideglänzende Salz um, welches über Schwefelsäure getrocknet dunkelolivengrün wird. Beide Salze werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol wieder in das erste Salz umgewandelt. Das Jodcinchoni-

dinsalz verhält sich gegen Säuren und Alkalien, gegen Chlor, Silbersalz, Stärkmehl, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefelmetalle wie das Jodchinidinsalz (s. Bd. II, 2, S. 1010).

Schwefelsaures Cinchonidin, saures. Zur Darstellung dieses Salzes wird das gelöste neutrale mit ebensoviel Schwefelsäure versetzt, als es schon enthält. Unter der Luftpumpe bildet sich aus der syrupdicken Auflösung eine krystallinische Masse von glänzenden asbestartigen Nadeln von schwachgelber Farbe.

Unterschwefligsaures Cinchonidin wird durch doppelte Zersetzung von neutralem schwefelsauren Cinchonidin mit unterschwefligsaurem Natron erhalten in Form von feinen langen asbestartigen Nadeln; es ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol aber leicht löslich.

Valeriansaures Cinchonidin. Sattigt man wässerige Valeriansäure mit einer weingeistigen Chinidinlösung, so scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten das Salz in warzenförmigen Krusten ab, welche stark nach Valeriansäure riechen.

Weinsaures Cinchonidin. Beim Sättigen der Weinsäure mit Chinidin in der Siedhitze scheidet sich nach dem Erkalten aus der sauren Auflösung ein Salz in kleinen perlmutterglänzenden in Wasser schwer löslichen Nadeln ab. Wird die neutrale weinsaure Chinidinlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man ein Salz in schönen glasglänzenden Nadeln, beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge kleine halbkugelförmige weisse mattglänzende Krusten von kleinen Nadeln. *Fe.*

βCinchonin von Schwabe[1]). Diese dem Cinchonin isomere angeblich eigenthümliche Base zeigt sich dem Cinchonin sehr ähnlich, nur in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse der Base selbst und einiger Salze zeigen sich einige Verschiedenheiten, die möglicher Weise jedoch nur von beigemengten harzartigen oder anderen Unreinigkeiten herrühren können. Die vorliegende Untersuchung lässt es noch nicht durchaus nothwendig erscheinen, eine neue Chinabase anzunehmen; wir beschränken uns daher auf die Mittheilung der wichtigsten Resultate von Schwabe. Formel: $C_{40}H_{24}.N_2O_2$. Das βCinchonin ward aus einem braunen Bodensatz dargestellt, der sich aus einer trüben Lösung von käuflichem Chinoidin in verdünnter Schwefelsäure abgeschieden hatte; die Lösung des Bodensatzes in verdünnter Säure ward mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag zuerst mit kaltem, darauf mit heissem Wasser ausgewaschen, dann mit Alkohol digerirt und abgewaschen, worauf der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Sättigen des Ueberschusses der Säure mit kohlensaurem Natron durch Abdampfen krystallisirt wurde. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Sulfat ward dann in Wasser mit Zusatz von etwas Säure gelöst und durch Ammoniak gefällt, und der Niederschlag nach dem Abwaschen aus Alkohol krystallisirt.

Das so erhaltene βCinchonin bildet wasserfreie rhombische Prismen, es ist kaum löslich in siedendem Wasser, löst sich in 173 Thln. kaltem und 43 Thln. kochendem Alkohol, in 378 Thln. Aether und 268 Thln. Chloroform. Es ist demnach etwas schwieriger in Alkohol, aber leichter in Aether und Chloroform löslich als αCinchonin; seine Lö-

---

[1]) Archiv. d. Pharm. [2.] Bd. CLIII, S, 273; Chem. Centralbl. 1860, S. 936.

sung polarisirt auch rechts wie die von αCinchonin. Wird βCinchonin in wässeriger verdünnter Säure mit Ammoniak und Aether geschüttelt, so löst sich alles βCinchonin in Aether.

Diese Base wird von concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure gelöst und beim Erwärmen zersetzt.

Chlorwasser und Ammoniak färben das βCinchonin wie das αCinchonin gelblich.

Eine Lösung von neutralem schwefelsauren βCinchonin giebt auf Zusatz von Ferrocyankalium rosenrothe Färbung, verschieden von der, welche αCinchonin mit diesem Reagens giebt. Setzt man noch Chlorwasser und Ammoniak zu der rothen Flüssigkeit, so wird die Flüssigkeit grün gefärbt (bei αCinchoninsalz soll die Lösung weingelb bleiben).

Von βCinchonin hat Schwabe nur neutrale Salze $C_{40}H_{24}N_2O_2$ + 1 Aeq. einbasischer Säure darstellen können; die Lösungen der βCinchoninsalze werden durch Alkalien, durch kohlensaure Salze, durch Platin- Gold- und Quecksilberchlorid in ähnlicher Weise gefällt wie die Salze, von αCinchonin; auch die übrigen Reagentien geben ähnliche Reactionen wie bei dieser Base.

Chlorwasserstoff-βCinchonin hat die gleiche Zusammensetzung wie das αCinchoninsalz: $C_{40}H_{24}N_2O_2 . HCl + 4 HO$; es ist in 22 Thln. kaltem und 3,2 Thln. heissem Waser, in 1 Thl. kaltem und 0,2 Thln kochendem Alkohol sowie in 550 Thln. Aether löslich.

Das Platindoppelsalz des βCinchonins, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . 2(HCl + PtCl_2)$ hat die gleiche Zusammensetzung als das von αCinchonin, es ist aber in Wasser ziemlich leicht löslich.

Cyanwasserstoff-βCinchonin, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . HCy$, wird durch Fällen eines Cinchoninsalzes mit Cyankalium erhalten; es ist ein amorphes in Wasser und Alkohol unlösliches Salz.

Essigsaures-βCinchonin bildet luftbeständige in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Ferrocyanwasserstoff-βCinchonin bildet einen krystallinischen Niederschlag.

Jodwasserstoff-βCinchonin, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . HI + HO$, bildet schiefwinklige leicht in Wasser oder Alkohol lösliche Krystalle.

Oxalsaures βCinchonin. Aus einer neutralen Lösung der Base in Oxalsäure scheidet sich das Salz beim Abdampfen auf der Oberfläche in ölartigen Tropfen ab, die beim Stehen krystallinisch werden. Die Krystalle verwittern leicht.

Phosphorsaures-βCinchonin bildet leicht verwitternde wenig in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Krystalle.

Rhodanwaserstoff-βCinchonin krystallisirt aus einem Gemenge der heissen Lösungen von Rhodankalium und salzsaurem Cinchonin beim Erkalten. Die Krystalle verwittern leicht.

Salpetersaures βCinchonin, $C_{40}H_{24}N_2O_2, HO . NO_5 + HO$, bildet sich durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit salpetersaurem Baryt oder durch Auflösen von überschüssiger Base in verdünnter Salpetersäure und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten auf der Oberfläche der Flüssigkeit in ölähnlichen Tropfen ab, die sich nach mehreren Wochen in feste regelmässige, wahrscheinlich monoklinometrische Krystalle verwandelt hatten. Die Krystalle verwittern nicht an der Luft, und sind ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Schwefelsaures βCinchonin, $C_{40}H_{40}N_2O_2,HO.SO_3 + 2HO$, krystallisirt aus einer Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure beim Verdampfen in rechtwinkligen Prismen. Wird die Lösung des Salzes mit Jodtinctur versetzt, so bildet sich ein schwefelsaures Jod-βCinchonin.

Weinsaures βCinchonin bildet durchsichtige Krystalle, die an der Luft undurchsichtig werden und in Wasser leicht löslich sind. *Fe.*

Cinchonin, Cinchonium. Ein in den Chinarinden vorkommendes Alkaloid. Formel nach Liebig $C_{20}H_{12}NO_2$; das Atom der Base wird jetzt doppelt so hoch genommen $= C_{40}H_{24}N_2O_2$; Laurent hatte die Formel zu $C_{38}H_{22}N_2O_2$ genommen; Hlasiwetz[2]) hat für das reine Cinchonin die erstere Formel gefunden, er hält es aber für möglich, dass es noch ein anderes nach Laurent's Formel zusammengesetztes Cinchonin gebe. Schützenberger[3]) meint, dass es mehrere Basen von gleichen Eigenschaften wie Cinchonin, aber verschiedener Zusammensetzung giebt; er fand ein Cinchonin $= C_{36}H_{22}N_2O_4$(?) zusammengesetzt. Das Cinchonin ist, nach de Vrij, identisch mit dem von A. Erdmann[4]) aus einer *China de Huanuco plana*, dargestellten Base, dem Huanokin. Das Cinchonin steht der empirischen Zusammensetzung nach dem Chinin sehr nahe, da das letztere nur 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthält; über die rationelle Zusammensetzung wissen wir wenig; Cinchonin ist wie Chinin eine tertiäre Diaminbase (Strecker).

Das Cinchonin war von Gomez, Laubert und Pfaff schon früher aber nicht ganz rein dargestellt; Pelletier und Caventou stellten (1820) dieses Alkaloid zuerst rein dar, erkannten seine basischen Eigenschaften und untersuchten die Verbindungen.

Das Cinchonin ist in Bezug auf sein Vorkommen, wie das Chinin auf die Chinarinden beschränkt, es findet sich hier immer neben den anderen Chinabasen, namentlich neben Chinin; die braunen, grauen, gelben und andere Chinarinden enthalten vorwaltend Cinchonin.

Das Cinchonin wird in gleicher Weise wie Chinin aus den Rinden dargestellt, es wird bei der Fabrikation von Chininsalzen als Nebenproduct gewonnen, indem es bei Behandlung von cinchoninreichen Rinden aus der alkoholischen Lösung der Basen zuerst krystallisirt (s. Bd. II, 2, S. 1012). Weiter bleibt aber das schwefelsaure Cinchonin als leichter löslich in der Mutterlauge bei Bereitung von Chininsulfat zurück und wird daraus gewonnen. Um das Cinchoninsalz von allem Chininsalz zu trennen, behandelt man es mit Alkali und Aether, der das Cinchonin grösstentheils ungelöst lässt; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es dann gereinigt. Das im Handel vorkommende Cinchonin enthält, nach Hlasiwetz[5]), besonders Chinidin, wohl auch Cinchonidin und harzige Zersetzungsproducte; durch fractionirte Krystallisation wird es rein erhalten.

Das Cinchonin wird aus wässerigen Salzlösungen durch Fällen mit Alkali als ein weisser käsiger Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen ein weisses zwischen den Fingern nicht erweichendes Pulver giebt, aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es beim Er-

---

[1]) Literatur s. bei Chinin. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 50. — [3]) Compt. rend. T. XLVI, p. 894. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 341. — [5]) A. a. O.

kalten besser durch langsames Verdunsten in farblosen glänzenden durchsichtigen vierseitigen nach Schabus[1]) monoklinometrischen Prismen, oder in feinen stark lichtbrechenden Nadeln. Es ist geruchlos und zeigt wegen seiner langsamen Lösung einen im Anfange kaum merklichen, hintennach stark bitteren Geschmack; es ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, von siedendem Wasser braucht es etwa 2500 Thle.; auch in Weingeist ist es weniger löslich als Chinin, um so leichter, je stärker der Alkohol ist; starker Weingeist löst etwa 0,03 Thle. Cinchonin, in Aether ist es fast unlöslich, in Chloroform, in flüchtigen und fetten Oele löst es sich in ganz geringer Menge. Die Cinchoninlösung reagirt alkalisch; die alkoholische Lösung dreht den polarisirten Strahl nach rechts ab; sein Drehungsvermögen $[\alpha] = + 190^{0} 40$; es nimmt durch Zusatz von Säure ab (Bouchardat).

Das krystallisirte Cinchonin ist luftbeständig, es enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei 165° C. ohne Zersetzung zu einer farblosen krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; beim stärkeren Erhitzen verflüchtigt sich ein kleiner Theil der Base in aromatisch riechenden Dämpfen, die beim Erkalten der Benzoësäure ähnliche Krystalle bilden. In einem Strom von Wasserstoff oder Ammoniakgas lässt sich das Cinchonin beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimiren, man kann es so in glänzenden zuweilen zolllangen Krystallen erhalten (Hlasiwetz). Stark erhitzt, zersetzt es sich und verkohlt unter Entwickelung von Ammoniak und Chinolin (?); vorsichtig erhitzt bei Gegenwart von Säuren, verwandelt Cinchonin, nach Pasteur, sich in das isomere Cinchonicin (s. d. Art.).

Durch Elektrolyse der Cinchoninsalze wird das Cinchonin nur schwierig zersetzt (s. Cinchoninsalze).

Oxydirende Substanzen wirken nur sehr schwierig auf Cinchonin, durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Salpetersäure und übermangansaurem Kali wird es nicht verändert (Hlasiwetz).

Wird Cinchonin mit Bleihyperoxyd unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird die Base zerstört, was sich dadurch erkennen lässt, dass eine abfiltrirte Probe durch Kali oder Ammoniak nicht mehr gefällt wird. Versetzt man dann die Flüssigkeit zur Sättigung der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt, scheidet das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff ab und verdampft das Filtrat zur Trockne, so bleibt das Zersetzungsproduct, das Cinchonetin, als eine tiefviolette bei durchfallendem Licht rothgelbe amorphe Masse zurück, welche bitter schmeckt, an der Luft zerfliesst, sich in Wasser mit rother Farbe löst; es ist auch löslich in Weingeist, aber unlöslich in Aether. Das Cinchonetin schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung, wobei sich weisse ammoniakalische und entzündliche Dämpfe entwickeln. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung mit rother Farbe; in Alkalien ist es mit Purpurfarbe löslich, die Flüssigkeit wird bald schmutzig gelb; Säuren fällen aber dann kein Cinchonetin mehr. Chlor zersetzt und entfärbt das Cinchonetin schnell. Die wässerige Lösung von Cinchonetin wird von Bleisalz gefällt; der violette Niederschlag zersetzt sich an der Luft (E. Marchand[2]).

---

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1854, S. 509. — [2]) Journ. de chim. méd. T. X, p. 363.

Nach einer kurzen Mittheilung von Schützenberger[1]) wird Cinchonin beim Erhitzen mit salpetriger Säure (Cinchoninsalz und salpetrigsaures Kali) in ähnlicher Weise wie andere Basen z. B. Chinin zersetzt nämlich unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff; es soll sich dabei ein Oxycinchonin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, bilden, welches mit Chinin nur isomer, nicht identisch ist, und in seinen Eigenschaften dem Cinchonidin näher steht. Dieser Gegenstand bedarf wohl weiterer Untersuchung und Bestätigung.

Das Cinchonin wird beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure gelöst; aus dieser Lösung fällen Alkalien, nach Winckler, amorphes Cinchonin. In rauchender Schwefelsäure gelöst, giebt Cinchonin, nach Schützenberger[2]), eine Sulfocinchoninsäure, deren Barytsalz, nach ihm, $BaO.C_{40}H_{23}N_2O.SO_3$ ist; es ist in Wasser löslich, die daraus abgeschiedene Säure ist nach ihm fest, von saurem Geschmack, unkrystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich.

Chlor zersetzt das Cinchonin leicht unter Bildung von Substitutionsproducten (s. S. 40); eine Auflösung von Cinchonin in Chlorwasser wird durch Ammoniak nicht grün gefärbt (Unterschied von Chinin).

Durch Chlor, Chlorphosphor sowie durch saures Platinchlorid wird das Cinchonin nicht zersetzt (Hlasiwetz).

Brom wirkt analog wie Chlor, es entsteht Bromcinchonin (s. d. S. 38).

Jod und jodhaltendes Jodkalium zersetzen Cinchonin ähnlich wie das Chinin.

Bei der Destillation mit Kalihydrat giebt Cinchonin unreines Chinolin, in welchem Williams[3]) neben Chinolin Pyrrholbasen, wenig Pyridin und Picolin, Lutidin, Collidin und Lepidin und andere Basen nachgewiesen hat.

Chloracetyl verwandelt das Cinchonin in ein halbflüssiges harzartiges Substitutionsproduct, welches brennend, aber nicht bitter schmeckt, wahrscheinlich Acetyl-Cinchonin.

Trockenes Cinchonin löst sich in Chlorbenzoyl, nach kurzem Erwärmen bildet sich Chlorwasserstoff-Benzoylcinchonin, welches beim Erkalten krystallisirt; durch Lösen in Wasser und rasches Abgiessen vom überschüssigen Chlorbenzoyl wird es rein erhalten; Ammoniak fällt dann Benzoyl-Cinchonin $C_{54}H_{28}N_2O_4 = C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2$ als eine weisse zuerst klebrige, nach dem Erkalten harte Masse, welche geschmacklos und unkrystallisirbar ist, sich nicht in Wasser löst, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether; mit Natron-Kalk erhitzt giebt es Benzol. Das Benzoylcinchonin bildet mit den Säuren lösliche Salze; das chlorwasserstoffsaure Benzoylcinchonin, $C_{54}H_{28}N_2O_4 . HCl$, ist leicht in Wasser löslich; das Platindoppelsalz ist $= C_{54}H_{28}N_2O_4 . 2(HCl . PtCl_2)$ (Schützenberger[4]).

Jodmethyl mit gepulvertem Cinchonin erwärmt, giebt Jodwasserstoff-Methylcinchonin, $C_{40}H_{23}(C_2H_3)N_2O_2 . HI$, welches aus heissem Wasser in nadelförmigen Krystallen anschiesst; aus der Lösung dieses

---

[1]) Compt. rend. T. XLVI, p. 894; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 76; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 371. — [2]) Compt. rend. T. XLVII, p. 235. — [3]) Chem. Gaz. 1855, p. 301 and 325; Jahresber. v. Liebig. u. Kopp. 1855, S. 548. — [4]) Compt. rend. T. XLVII, p. 233; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 125; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 369.

Salzes wird durch Kali und Natron das Methylcinchonin nicht abgeschieden, beim Behandeln des Salzes mit Silberoxyd wird eine wässerige Lösung der reinen Base erhalten; sie lässt sich nicht ohne Zersetzung abdampfen; sie bildet mit den Säuren Salze, die in Wasser und Alkohol leicht löslich und schwierig krystallisirbar sind; das Chlorwasserstoff-Methylcinchonin fällt Gold- und Quecksilberchlorid. Das Platindoppelsalz ist $C_{42}H_{26}N_2O_2 . 2(HCl . PtCl_2) + 2 HO$. Die wässerige Lösung des Methylcinchonins fällt die Metalloxyde $R_2 O_3$ (Stahlschmidt[1]).

Das Cinchonin mit 3 Aeq. Jodkalium und 1 Aeq. Quecksilberchlorid zusammengebracht, bildet eine krystallisirbare Verbindung von der empirischen Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2 . Hg_2 I_3$, sie ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, in siedendem Alkohol sehr leicht löslich (Groves[2]).

Gährendes Emulsin zeigte keine Einwirkung auf Cinchonin (Hlasiwetz).

Das Cinchonin unterscheidet sich von dem Chinin und Chinidin durch das verschiedene Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak sowie gegen Ferrocyankalium; das käufliche enthält wohl meistens geringe Mengen fremder Producte. Das Cinchonin und die Cinchoninsalze zeigen eine ähnliche Wirkung gegen Wechselfieber wie Chinin und Chininsalze, es soll aber weniger wirksam sein, und findet viel weniger häufig arzneiliche Anwendung.

Substitutionsproducte des Cinchonins.

In dem Cinchonin können, nach Laurent[3]), mehrere Wasserstoffäquivalente durch Chlor und Brom vertreten werden, ohne dass dabei die molekulare Gruppirung der Elemente, wie es scheint, eine wesentliche Aenderung erleidet.

Bromcinchonin.

Formel: $C_{40}(H_{23}Br)N_2O_2$; nach Laurent $C_{38}H_{21}BrN_2O_2$. Wird durch Zusatz von Brom zu feuchtem chlorwasserstoffsauren Cinchonin erhalten. Nach Verlauf einiger Minuten wird der Bromüberschuss mit etwas Alkohol weggenommen; der Rückstand ist ein Gemenge von brom- und chlorwasserstoffsaurem Einfach- und Anderthalbfach-Bromcinchonin. Man behandelt ihn mit wenig kochendem Alkohol, wobei sich hauptsächlich nur das Bromocinchoninsalz löst, bringt zu der decantirten Lösung Ammoniak und verjagt einen Theil des Alkohols durch Kochen. Beim Erkalten scheidet sich die bromhaltige Basis aus, welche durch Krystallisation gereinigt wird.

Chlorwasserstoffsaures Bromcinchonin, $C_{40}H_{23}BrN_2O_2 . 2 HCl$. Entsteht durch Behandlung der Basis mit Chlorwasserstoffsäure und ist dem Chlorwasserstoff-Cinchonin isomorph.

Das Platindoppelsalz hat die Formel $C_{40}H_{23}BrN_2O_2 . 2 HCl + 2 PtCl_2 + 2 HO$; es bildet ein blassgelbes Pulver.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC. S. 219; Chem. Centralbl. 1854, S. 680.
[2]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. XI, p. 97; Chem. Centralbl. 1858, S. 890.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 8; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 303; Pharm. Centralbl. 1849, S. 103.

Anderthalb-Bromcinchonin.

Formel: $C_{80}(H_{45}Br_3)N_4O_4$; richtiger wohl $C_{40}(H_{22}Br_2)N_2O_2 + C_{40}(H_{23}Br)N_2O_2$. Nach Laurent $C_{76}(H_{41}Br_3)N_4O_4$. Diese Verbindung entsteht bei Einwirkung von Brom auf Cinchonin neben Einfach-Bromcinchonin. Nach Behandlung des Gemenges mit Alkohol giesst man Wasser auf den Rückstand, erhitzt zum Kochen und bringt Ammoniak zu, wodurch ein weisser voluminöser Niederschlag entsteht, welcher nach dem Trocknen und Lösen in Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt. Das Salz besitzt einen sehr schwach bittern Geschmack und reagirt alkalisch, beim Erhitzen schmilzt es und schwärzt sich plötzlich unter Aufblähen.

Nach Anderen wäre dieses Salz nur ein Gemenge von Einfach-Bromcinchonin mit Zweifach-Bromcinchonin, welche beiden Körper als isomorph mit einander zusammen krystallisiren, und sich dadurch nicht trennen lassen.

Chlorwasserstoffsaures Anderthalb-Bromcinchonin: $C_{80}(H_{45}Br_3)N_4O_4 . 4HCl$. Die kochende alkoholische Lösung der Base wird mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure versetzt; beim Erkalten scheiden sich, wie bei den anderen Salzen, rhombische Tafeln ab.

Das Patindoppelsalz $C_{80}(H_{45}Br_3)N_4O_4 . 4(HCl . PtCl_2) + 4HO$, erhält man als sehr blassgelben Niederschlag aus der wässerigen Lösung.

Chlor- und Bromwasserstoffsaures Anderthalb-Bromcinchonin, $C_{80}(H_{45}Br_3)N_4O_4 . 2HCl . 2HBr$, wird erhalten beim Uebergiessen von chlorwasserstoffsaurem Cinchonin mit Brom; man kocht zuerst mit Alkohol aus, giesst auf den Rückstand nochmals kochenden Alkohol und Ammoniak, wobei er sich löst. Giebt man nun einen geringen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zu, so scheiden sich Krystalle ab, die mit den früher genannten Verbindungen isomorph sind. Das Salz ist in kochendem Alkohol nur wenig löslich, ziemlich leicht aber in Wasser.

Das salpetersaure Bromcinchonin krystallisirt in glänzenden in Wasser und Alkohol wenig löslichen Nadeln.

Bibromcinchonin.

Zweifach-Bromcinchonin: $C_{40}(H_{22}Br_2)N_2O_2$; nach Laurent[1]) $C_{38}(H_{20}Br_2)N_2O_2$. Man giesst überschüssiges Brom auf saures chlorwasserstoffsaures Cinchonin, dem man etwas Wasser zugesetzt hat, nach beendigter Einwirkung verjagt man den Bromüberschuss durch Erhitzen, erhitzt nun mit Wasser zum Sieden, filtrirt, fügt Weingeist zu, erhitzt von Neuem und neutralisirt mit Ammoniak. Beim Erkalten setzen sich perlmutterglänzende Nadeln der Base ab. Sie ist farblos, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol. Nach mehrtägigem Stehen ihrer Lösung in einem offenen Gefässe scheidet sich das Hydrat der Base in rectangulären Octaëdern ab, die bei 120° C. 2 Aeq. Wasser verlieren. Die getrocknete Base verliert bei 160° C. kein Wasser; bei 200° C. schmilzt sie, wobei sie sich unter Aufblähen schwärzt.

Durch Behandeln mit Salzsäure erhält man das saure chlorwasserstoffsaure Salz: $C_{40}(H_{22}Br_2)N_2O_2 . 2HCl$. Das Salz ist isomer mit bromwasserstoffsaurem Bichlorcinchonin, giebt aber mit Silbersalz

[1]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 311.

Chlorsilber, während aus dem genannten Salz dadurch Bromsilber gefällt wird.

Die Form der Verbindung ist ein gerades rhombisches Prisma, durch Vorherrschen der Endfläche zur Tafel verkürzt; die schärferen Kanten des Prismas sind durch je zwei sich in Punkten berührende Flächen von $\breve{P}\infty$ ersetzt. Das Salz ist wenig löslich in Wasser und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung; seine Lösung polarisirt rechts.

Bichlorcinchonin.

Formel: $C_{40}(H_{22}Cl_2)N_2O_2$; nach Laurent $C_{38}H_{20}Cl_2N_2O_2$. Beim Einleiten von Chlor in eine warme concentrirte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Cinchonin setzt sich ein schweres krystallinisches Pulver ab, welches durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reines chlorwasserstoffsaures Chlorcinchonin darstellt. Zur Darstellung der Base löst man das Salz in kochendem Wasser und setzt Ammoniak zu, worauf dieselbe als leichter flockiger Niederschlag gefällt wird, welcher ausgewaschen und in Alkohol gelöst beim Erkalten krystallisirt. Mit Kali destillirt giebt das Bichlorcinchonin chlorfreies Chinolin.

Bromwasserstoffsaures Bichlorcinchonin: $C_{40}H_{22}Cl_2N_2O_2 . 2HBr$. Durch Behandlung der chlorhaltigen Base mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Es ist wenig löslich und krystallisirt in glänzenden schuppigen Nadeln; die Krystalle zeigen dieselben Winkel wie die Chlorwasserstoff-Verbindung, scheinen aber beim ersten Anblick verschieden.

Chlorwasserstoffsaures Bichlorcinchonin: $C_{40}H_{22}Cl_2N_2O_2 . 2HCl$. Die Darstellung dieses Salzes ist im Vorhergehenden bereits beschrieben worden. Es ist isomorph mit chlorwasserstoffsaurem Cinchonin. In Wasser ist es nur wenig löslich, zur Lösung in Alkohol bedarf es 50 Thle. desselben; seine alkoholische Lösung polarisirt stark rechts.

Chlorwasserstoffsaures Bichlorcinchonin-Platinchlorid: $C_{40}H_{22}Cl_2N_2O_2 . 2(HCl . PtCl_2) + 2HO$. Man erhält es durch Zusammenbringen der Lösungen als blassgelbes Pulver; es verliert das Krystallwasser, nach Laurent, erst bei 180° C.

Salpetersaures Bichlorcinchonin krystallisirt in kleinen Tetraëdern; es ist wenig in Wasser löslich.

Jodcinchonin.

Von Pelletier[1]) dargestellt. Formel: $C_{40}H_{24}N_2O_2I$. Es wird erhalten, indem man Cinchonin ungefähr mit der Hälfte seines Gewichts Jod zusammenreibt und das Gemenge mit Alkohol von 90 Proc. behandelt; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich dann zuerst Jodcinchonin in gelben Blättern ab, später krystallisirt Jodwasserstoff-Cinchonin in warzenförmigen Massen. Das unreine Jodcinchonin wird mit kochendem Wasser behandelt, wobei sich das beigemengte jodwasserstoffsaure Salz löst, während das reine Jodcinchonin sich im geschmolzenen Zustande abscheidet.

Das Jodcinchonin ist dunkel safrangelb, gepulvert erscheint es hellgelb; es schmeckt schwach bitter; es ist selbst in heissem Wasser

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIII, p. 184.

wenig löslich, löst sich in Alkohol und Aether; es wird schon bei 25° C. weich, schmilzt aber erst bei 80° C. vollständig. Durch abwechselnde Behandlung mit Säuren und Basen, sowie durch Einwirkung von salpetersaurem Silber wird es zersetzt. *Fe.*

Cinchoninsalze. Das Cinchonin ist eine starke Base, es bildet mit den Säuren theils neutrale, theils saure Salze, die ersteren enthalten auf 1 Atom Base, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 1 Aeq. einer einbasischen Säure; die sauren Salze enthalten gewöhnlich die doppelte Menge Säure und reagiren sauer. Die Cinchoninsalze sind den Chininsalzen sehr ähnlich, sind gewöhnlich farblos, schmecken bitter, lösen sich meistens leichter in Wasser und Weingeist als die Chininsalze, von Aether werden sie nicht oder nur schwierig gelöst und lassen sich gut krystallisiren.

Die Cinchoninsalze werden in wässeriger Lösung durch einfach- und doppelt-kohlensaure Alkalien meist gefällt, der käsige Niederschlag löst sich nicht merklich im überschüssigen Fällungsmittel. Phosphorsaures Natron, Oxalsäure, Weinsäure, Gerbsäure fällen das salzsaure Cinchonin weiss, Goldchlorid und Iridiumchlorid geben einen gelben, Platinchlorid einen gelblichen und Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag; Jodlösung giebt einen dichten braunen Niederschlag. Beim stärkeren Erhitzen zersetzen sich alle Cinchoninsalze.

Durch Elektrolyse werden die Cinchoninsalze nur langsam zersetzt; bei dem Sulfat zeigte sich keine merkbare Wirkung; die Elektrolyse der Chlorwasserstoff-Verbindung gab neben Chlor Sauerstoff und Wasserstoff auch etwas gechlortes Cinchonin. Bei der Zersetzung von salpetersaurem Salz bildete sich am Zinkpol ein harziger in Weingeist und Salpetersäure löslicher Körper, und in der alkalischen Flüssigkeit zeigte sich Ameisensäure; zugleich entwickelten sich Sauerstoff, Kohlensäure und Oxyde des Stickstoffs, zugleich Wasserstoff und Stickstoff (v. Babo[1]).

Die Cinchoninsalze unterscheiden sich von den Chininsalzen durch den Niederschlag, welchen die Alkalien geben, der beim Erhitzen der Flüssigkeit nicht harzartig erweicht, und sich nur schwierig in Aether löst; ferner unterscheiden sich beide Basen durch das Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak (welches nur die Chininsalze grün färbt, nicht die Cinchoninsalze), und gegen gelbes Blutlaugensalz (welches eine andere rothe Färbung giebt).

Ameisensaures Cinchonin ist ein sehr leicht lösliches Salz, welches aus der syrupdicken Lösung in seideglänzenden Nadeln krystallisirt.

Arsensaures Cinchonin, ein leicht lösliches schwierig krystallisirbares Salz.

Chlorsaures Cinchonin, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $HO.ClO_5$, krystallisirt aus einer Lösung von Cinchonin in wässeriger Chlorsäure in voluminösen weissen Massen; es schmilzt beim Erwärmen aber weniger leicht als Chinin, beim stärkeren Erhitzen explodirt es leichter als Chinin (Serullas).

Chinasaures Cinchonin erhält man aus einer concentrirten Lösung von Cinchonin in wässeriger Chinasäure bei längerem Stehen

[1]) Chem. Centralbl. 1858, S. 218; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 407.

in seideglänzenden Nadeln; oft indess nur als warzenförmige aus kleinen Körnern bestehende Masse. Es enthält 4 Aeq. Wasser. Löst sich bei 15° C. in der Hälfte seines Gewichts Wasser; in Weingeist ist es weniger leicht löslich. Aus der siedend gesättigten weingeistigen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, die alkalisch reagiren, während die rückständige Flüssigkeit sauer ist. Die Krystalle werden von Wasser leicht aufgelöst, und aus der Lösung krystallisirt nach und nach eine Portion reines Cinchonin (Baup[1]).

Chlorwasserstoff-Cinchonin, neutrales, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . HCl$ (Regnault), wird durch Auflösen von Cinchonin in verdünnter Salzsäure bis zur Sättigung erhalten; es krystallisirt leicht in ästig auseinander laufenden Nadeln, oder in durchsichtigen glänzenden rhomboidalen Prismen. Es ist leicht in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether löslich; die wässerige Lösung hat das Drehungsvermögen $[\alpha] = + 139^0 50$ (Bouchardat).

Chlorwasserstoff-Cinchonin-Chlorcadmium, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . HCl . CdCl + HO$, entsteht beim Zusammenbringen von Chlorcadmium mit salzsaurem Cinchonin, es bildet zuerst eine steife Masse, die sich nach und nach in grosse Krystalle umwandelt (Galletly[2])

Chlorwasserstoff-Cinchonin, saures, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . 2HCl$, bildet sich beim Behandeln von Cinchonin mit Chlorwasserstoffgas. Um es krystallisirt zu erhalten, löst man Cinchonin in überschüssiger Salzsäure, dampft ab, löst den Rückstand in wässerigem Alkohol und lässt die Lösung in offenen Gefässen langsam verdunsten; das saure Salz krystallisirt hier in rechtwinckligen Tafeln mit rhombischer Basis mit abgestumpften Ecken; es ist sehr leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol löslich, die Lösung ist sauer, polarisirt rechts. Beim Behandeln mit Chlorgas geht es in Bichlorcinchoninsalz über (Laurent[3]).

Chlorwasserstoff-Cinchonin-Platinchlorid, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . 2(HCl . PtCl_2)$, bildet sich beim Fällen von saurem salzsauren Cinchonin mit Platinchlorid, bei Anwendung wässeriger Lösungen ist der Niederschlag hellgelb, bei alkoholischer Lösung fast weiss und krystallinisch. Der Niederschlag löst sich erst nach längerem Kochen in etwa 500 Thln. Wasser, beim Erkalten scheidet er sich zuerst weiss und pulverig, nach längerem Stehen in dunkel-rothgelben Krystallen ab (Hlasiwetz). In Salzsäure ist das Salz ziemlich leicht löslich. Nach Laurent verliert es bei 200° C. 2,8 Proc. schwach saures Wasser.

Chlorwasserstoff-Cinchonin-Quecksilberchlorid: $C_{40}H_{24}N_2O_2 . 2(HCl . HgCl)$. Wird eine angesäuerte Lösung von 1 Thl. Cinchonin in starkem Alkohol mit weingeistiger Lösung von 1 Thl. Quecksilberchlorid unter fortwährendem Umrühren langsam gemischt, so gesteht die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei; durch Abwaschen mit Wasser wird das Salz rein erhalten. Es ist in der Kälte fast unlöslich in Wasser, gewöhnlichem Alkohol oder Aether; in der Siedhitze löst es sich in Wasser und in wässerigem Weingeist ziemlich leicht, sowie auch schon in kalter concentrirter Salzsäure. Bei 100° C. verändert das Salz sich nicht.

Chromsaures Cinchonin. Entsteht durch Vermischen von

---

[1]) Annal. de chim. et de. phys. [2.] T. LI, p. 70. — [2]) Edingb. New. Phil. Journ. Vol. T. IV, p. 94; Pharm. Centralbl. 1856, S. 607. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 303.

schwefelsaurem Cinchonin mit saurem chromsauren Kali in kalter Lösung als gelber amorpher Niederschlag und bildet nach längerem Stehen auch prismatische Krystalle. Beim Fällen heisser Lösungen ist der Niederschlag gelbbraun zähe; er wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt (Elderhorst).

Cyanursaures Cinchonin. Aus einer Lösung von frisch gefälltem Cinchonin in einer siedenden gesättigten Lösung von Cyanursäure krystallisirt dieses Salz in flachen vierseitigen geschobenen Säulen, welche in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Sie enthalten Cyanursäure und Cinchonin und verlieren bei 100° C. 17,79 Proc. Wasser; über 200° C. werden sie zersetzt unter Verbreitung eines bittermandelähnlichen Geruchs (Elderhorst).

Essigsaures Cinchonin. Löst man Cinchonin in Essigsäure bis zur Sättigung auf, so behält die Flüssigkeit stets ihre saure Reaction. Wird sie bis zu einem gewissen Grade verdunstet, so scheiden sich beim Erkalten kleine Körner und durchscheinende Flitter aus, die neutral und in Wasser schwer löslich sind. Bis zur Trockne verdunstet hinterlässt die Flüssigkeit eine gummiartige Masse, aus der Wasser eine sauer reagirende Verbindung auszieht, während ein neutrales in verdünnter Säure lösliches Salz zurückbleibt (Pelletier et Caventou).

Ferridcyanwasserstoff-Cinchonin: $C_{40}H_{24}N_2O_2 . H_3 Cfdy + 4 HO$. Eine wässerige Lösung von salzsaurem Cinchonin giebt mit Ferridcyankalium einen schön citrongelben Niederschlag, der an der Luft getrocknet, sich nicht bei 100° C. verändert, und sich gegen Eisenoxydul- oder Oxydsalze wie rothes Blutlaugensalz verhält (Dollfus).

Ferrocyanwasserstoff-Cinchonin, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . 2(H_2 Cfy) + 4 HO$, wird durch Fällen von Cinchoninsalz mit Ferrocyankalium in alkoholischer Lösung erhalten, es ist ein citrongelber krystallinischer in Wasser löslicher Niederschlag, der beim Erhitzen im trockenen oder gelösten Zustande in Blausäure und einen sich blau färbenden Niederschlag zerfällt. Das Cinchoninsalz verhält sich gegen Eisenoxydul- und Oxydsalze wie Ferrocyankalium (Dollfus).

Nach Bill[1]) ist der Niederschlag in der Kälte unlöslich in überschüssigem Ferrocyankalium, löst sich aber beim gelinden Erwärmen und scheidet sich beim Erkalten wieder in goldgelben Krystallen ab.

Fluorwasserstoffsaures Cinchonin, saures, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . 2HF$. Entsteht durch Auflösen von frisch gefälltem Cinchonin in verdünnter Fluorwasserstoffsäure und krystallisirt beim Verdunsten in farblosen Prismen, welche dem trimetrischen Systeme angehören; es sind vierseitige Säulen mit rhomboidalem Querschnitt und aufgesetzten vierseitigen Pyramiden. Aus Alkohol krystallisirt es nur, wenn die Lösung bis zur Trockne verdampft ist, in äusserst feinen concentrisch gruppirten Nadeln, jedoch nur an der Oberfläche; die darunter befindliche Masse ist ein zäher gelblicher Syrup. Sehr schön krystallisirt erhält man es aus verdünntem Alkohol. Bei 100° C. werden die Krystalle milchweiss, beim Erhitzen purpurroth, geben stäker erhitzt ein rothes Sublimat und verkohlen unter Entwickelung von Flusssäure (Elderhorst[2]).

Gerbsaures Cinchonin. Gelblich weisses Pulver, in Wasser

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. [2.] T. XXVI, p. 108; Jahresber v. Liebig u. Kopp 1858, S. 631. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 80.

bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, in der Wärme leichter löslich, und beim Erkalten in durchsichtigen Körnern sich daraus abscheidend.

Harnsaures Cinchonin: $C_{40}H_{24}N_2O_2 . C_{10}H_4N_4O_6 + 8 HO$. Man erhält es, wenn man Harnsäure und frisch gefälltes Cinchonin, letzteres im Ueberschusse, mit vielem Wasser längere Zeit zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Es krystallisirt in 3 bis 4 Linien langen Prismen, worunter man viele dem Harmotom ähnliche Zwillinge bemerkt, löst sich in Wasser sowie in heissem Alkohol und Aether ziemlich schwer. Beim Trocknen in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure werden die Krystalle undurchsichtig und zerfallen zu einem anfangs weissen dann schön schwefelgelben Pulver, indem (unter dem Mikroskop und bei grösseren Massen auch mit blossem Auge sichtbar) in den Krystallen eine unaufhörliche Bewegung eintritt, wodurch sie in eine zahllose Menge kleiner Krystallindividuen, ohne Zweifel von anderer Form, umgesetzt werden. Bei 100° C. verlieren die Krystalle 4 Aeq. Wasser (Elderhorst [1]).

Hippursaures Cinchonin ist ganz unkrystallisirbar. Die Lösung wird erst syrupförmig und erstarrt später zu einer amorphen festen undurchsichtigen Masse. Durch Chlorwasserstoffsäure wird aus der Lösung Hippursäure in Krystallen ausgeschieden, durch Ammoniak Cinchonin daraus gefällt (Elderhorst [2]).

Jodsaures Cinchonin, $C_{40}H_{24}N_2O_2, HO . IO_5$, krystallisirt in langen feinen seideglänzenden Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind; beim Erhitzen auf 120° C. plötzlich verpuffen (Regnault).

Jodwasserstoff-Cinchonin, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . HI + 2 HO$, krystallisirt leicht in durchsichtigen perlmutterglänzenden Nadeln, es löst sich ziemlich schwer in Wasser, weniger leicht als das salzsaure Salz. Seine Lösung wird durch Chlorid oder Cyanid von Quecksilber gefällt (Regnault).

Kohlensaures Cinchonin. Cinchonin löst sich beim Einleiten von Kohlensäure viel leichter in Wasser, als für sich; es scheidet sich aber beim Stehen oder Verdunsten kein kohlensaures Salz ab.

Beim Fällen von Cinchoninsalz mit kohlensaurem Kali scheidet sich nur Cinchoninhydrat ab, gemengt mit kohlensaurem Kali wenn dieses im Ueberschuss genommen wurde (Langlois).

Mellithsaures Cinchonin wird wie das entsprechende Chininsalz dargestellt, und zeigt ganz ähnliche Eigenschaften.

Oxalsaures Cinchonin wird durch Fällen eines löslichen neutralen Cinchoninsalzes mit oxalsaurem Ammoniak erhalten; der weisse pulverige Niederschlag ist in Wasser in der Kälte unlöslich, in der Siedhitze sehr wenig löslich, löst sich dagegen leicht in siedendem Alkohol. Auf Zusatz von überschüssiger Oxalsäure bildet sich ein saures leicht lösliches Salz.

Oxalursaures Cinchonin, durch Sättigen einer Lösung von Parabansäure mit überschüssigem Cinchonin bei Siedhitze erhalten. Die Lösung trocknet zu einer gelblichen durchsichtigen Masse ein, welche allmälig weiss und krystallinisch wird. Chlorwasserstoffsäure scheidet daraus pulverige Oxalursäure ab. Beim Kochen mit Chlor-

---

[1]) A. a. O. S. 81. — [2]) A. a. O. S. 85.

wasserstoffsäure löst sie sich unter Bildung von Oxalsäure (Elderhorst[1]).

Phosphorsaures Cinchonin. Durch Verdunsten einer Lösung von Cinchonin in verdünnter Phosphorsäure wird es zuweilen in kleinen Krystallen, meistens als eine durchscheinende amorphe Masse erhalten, die, wenn man sie in Wasser legt, nach und nach krystallinisch wird. Es ist in Wasser leicht löslich.

Rhodanwasserstoff-Cinchonin, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . H Cy S_2$ (Dollfus), krystallisirt in wasserfreien glänzenden Nadeln.

Salpetersaures Cinchonin: $C_{40}H_{24}N_2O_2, HO . NO_5 + 2 HO$. Beim Verdampfen einer Auflösung von Cinchonin in verdünnter Salpetersäure scheidet es sich in ölartigen nach dem Erkalten wachsähnlichen Tropfen aus, die in Berührung mit Wasser sich nach und nach zu Krystallen umsetzen. Die Krystalle bilden rectanguläre Säulen, mit schief angesetzter Endfläche, und sind parallel mit den zwei breiteren perlmutterglänzenden Flächen spaltbar. In Wasser sind sie leicht löslich. Sie haben in wässeriger Lösung ein Dehnungsvermögen $[\alpha] = + 172^0 48$ (Bouchardat).

Schwefelsaures Cinchonin, 1) neutrales Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_2, HO . SO_3 + 2$ aq., krystallisirt aus einer mit Cinchonin neutralisirten Lösung von verdünnter Säure leicht in kurzen durchsichtigen glasglänzenden harten Prismen, nach Baup in rhombischen Säulen mit gerade angesetzter Endfläche oder mit zwei- oder dreiflächiger Zuschärfung, und Kantenwinkeln von 97^0 und 83^0, nach Schabus[2]) in monoklinometrischen Krystallen. Oefters sind sie Zwillingskrystalle. Sie sind parallel mit den Seitenflächen spaltbar. Das Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 54 Thln. Wasser, in $6\frac{1}{2}$ Thln. Weingeist von 0,87 specif. Gewicht und in $11\frac{1}{2}$ Thln. wasserfreien Alkohols; in Aether ist es unlöslich. Auf 100^0 C. erhitzt wird das Salz im Dunkeln leuchtend wie das Chininsalz; bei 120^0 C. verliert es sein Krystallwasser; etwas stärker erhitzt schmilzt es und wird in eine schön rothe harzartige Masse verwandelt, indem es sich zersetzt. Wenn dem Salz zuerst etwas Wasser und Schwefelsäure zugesetzt ist, so bleibt es auch nach dem Verjagen allen Wassers bei niedriger Temperatur flüssig; wird diese Masse dann 3 bis 4 Stunden auf 120^0 bis 130^0 C. erhalten, so hat sich das Cinchonin vollständig in Cinchonicin umgewandelt.

2) Saures Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_2, 2 HO . S_2O_6 + 6$ aq., krystallisirt beim Erkalten der bis zum Salzhäutchen eingedampften Lösung von schwefelsaurem Cinchonin in verdünnter Schwefelsäure in wasserhellen Octaëdern mit rhombischer Grundfläche, die oft an den Ecken abgestumpft, und parallel mit der längern Achse spaltbar sind. Bei 14^0 C. erfordern 100 Thle. dieses Salzes nur 46 Thle. Wasser, 90 Thle. Weingeist von 0,85 specif. Gewicht und 100 Thle. wasserfreien Alkohols, in Aether ist es unlöslich. In der Wärme verliert es 11,7 Proc. Wasser.

Schwefelsaures Jodcinchonin: $C_{40}H_{24}N_2O_2, I_3 . HO . SO_3 + 6 HO$. Es wird wie das Chininsalz (s. Bd. II, 2, S. 1010) durch Behandeln des sauren schwefelsauren Salzes mit Jodtinctur erhalten. Es krystallisirt in langen im durchfallenden Licht tief purpurrothen, im reflectirten Licht tief purpurblauen Nadeln; dünne Blättchen sind mit citrongelber

[1]) A. a. O. S. 83. — [2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 509.

Farbe durchsichtig. Das Salz ist wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich; es zeigt sonst alle Eigenschaften des Chininsalzes, nur ist es leichter löslich als dieses sowie auch als die Chinidin- und Cinchonidinverbindung und krystallisirt daher aus einem Gemenge derselben zuletzt (Herapath).

Trinitrophenylsaures Cinchonin wird durch Fällen von salzsaurem Cinchonin dargestellt, es ist ein dichter pulvriger schwefelgelber Körper von ähnlichen Eigenschaften wie das Chininsalz.

Ueberchlorsaures Cinchonin: $C_{40}H_{24}N_2O_2, 2HO.ClO_7 + 2HO$. Durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Cinchonin mit überchlorsaurem Baryt und Verdampfen der Auflösung zur Krystallisation erhielt Bödecker d. J.[1]) luftbeständige stark glänzende grosse rhomboidale Prismen, die, nach Dauber[2]), dem diklinometrischen Systeme Naumann's angehören. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Wasser; und zeigen auch in verdünnten Lösungen einen Dichroismus von Blau und Gelb. Bei 100° C. schmelzen die Krystalle unter Verlust von 3,57 Proc. Krystallwasser; etwas weiter erhitzt, zersetzt das Salz sich mit Explosion.

Ueberjodsaures Cinchonin. Durch Sättigen von Ueberjodsäure mit Cinchonin, beide in alkoholischer Lösung, und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure oder bei gelinder Wärme bilden sich prismatische Krystalle, die sich aber sehr leicht zersetzen, indem sie sich gelblich färben unter Bildung von Jodsäure oder Abscheidung von Jod, da die Säure auf Cinchonin viel schneller oxydirend einwirkt als auf Chinin (Langlois).

Unterschwefelsaures Cinchonin ist ein krystallisirbares dem Chininsalz ähnliches Salz.

Unterschwefligsaures Cinchonin, $C_{40}H_{24}N_2O_2, HO.S_2O_2 + HO$ (How[3]), fällt, nach Winkler, in feinen weissen Krystallnadeln, wenn man chlorwasserstoffsaures Cinchonin mit unterschwefligsaurem Natron versetzt. Es bildet ein krystallinisches Pulver oder grosse farblose durchsichtige vierseitige Prismen, löst sich in 205 Thln. kaltem leicht in heissem Wasser.

Weinsaures Cinchonin. Cinchonin löst sich leicht in Weinsäure wie in Antiweinsäure, und bildet mit jeder der Säuren ein neutrales und ein saures Salz.

1) Neutrales Salz: $2(C_{40}H_{24}N_2O_2, HO).C_8H_4O_{10} + 4HO$. Das Salz wird durch Sättigen von Weinstein oder von Weinsteinsäure mit Cinchonin erhalten, es scheidet sich nach dem Verdampfen und Erkalten in büschelförmig vereinigten ziemlich grossen Krystallnadeln ab; sie sind ziemlich schwer in Wasser löslich; Alkalien fällen das Cinchonin aus der Lösung; bei 100° bis 120° C. getrocknet, sind die Krystalle wasserfrei und zeigen dann electrische Polarität; bei 180° C. werden sie zersetzt (Arppe[4]).

2) Saures Salz. a) $C_{40}H_{24}N_2O_2, 2HO.C_8H_4O_{10} + 8HO$. Das Salz wird leicht durch Auflösen von 1 Atom Cinchonin in 1 oder 2 Atom wässeriger Weinsäure erhalten. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt das saure Salz der rechtsdrehenden Säure in regel-

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1849, S. 808. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 66. — [3]) Pharm. Centralbl. 1855, S. 93; Jahresber. v. Liebig. u. Kopp 1853, S. 571. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 331.

mässigen sehr glänzenden sternförmig gruppirten Krystallen, die dem rhombischen System angehören und häufig hemiëdrisch sind; mit Längsstreifen auf der Fläche $\infty P'$. Das Salz ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich (die Lösung reagirt sauer), es löst sich sehr leicht in Alkohol, diese Lösung reagirt aber neutral, sie wirkt rechts polarisirend. Das Salz verliert schon bei 100° C. alles Krystallwasser (13,8 Proc.); bei 120° C. wird es roth und fängt an zu schmelzen (Pasteur).

Werden auf 1 Atom Cinchonin mindestens 4 Atom Weinsäure genommen, so krystallisirt zuerst ein von dem obigen verschiedenes Salz in durchsichtigen regelmässigen Krystallen.

b) $C_{40}H_{24}N_2O_2, 2\,HO.C_8H_4O_{10} + 2\,HO$. Dieses Salz der linksdrehenden Weinsäure wird in ähnlicher Weise wie das obige dargestellt; das krystallisirte Salz ist wenig in Wasser und nur in 338 Thln. absolutem Alkohol löslich; die alkokolische Lösung ist neutral, und polarisirt schwach rechts; die wässerige Lösung röthet Lackmus. Die Krystalle verlieren bei 100° C. 2 Aeq. Wasser, über 140° C. fängt es an sich langsam zu färben (Pasteur).

Wird Cinchonin in einem grossen Ueberschuss von Antiweinsäure gelöst, so bilden sich perlmutterglänzende sehr dünne Krystallnadeln, die sich im Ansehen wesentlich verschieden zeigen von dem in ähnlicher Weise dargestellten Salz der rechtsdrehenden Säure (Pasteur[1]). *Fe.*

Cinchotin nannte Hlasiwetz das βChinin von Heijningen, s. Chinidin von Pasteur Bd. II, 2, S. 1007.

Cinchovatin identisch mit Aricin (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 196).

Cinchovin, syn. Cinchovatin.

Cineres clavellati (von *Cinis*, Asche, und *clavellatus*, genagelt, geschärft). Name der Potasche, weil die Asche durch Entfernung der unlöslichen Theile sehr verschärft ist (Wittstein).

Cinin, syn. Santonin (s. 1ste Aufl. Bd. VII, S. 235).

Cinis, Asche, ward früher häufig auch das durch Erhitzen des Metalls an der Luft erhaltene feuerbeständige Oxyd genannt; z. B. *Cinis Antimonii*, *C. Bismuthi*, *C. Jovis* s. *Stanni*, *C. Zinci* u. s. w.

Cinnabarit, syn. Zinnober.

Cinnameïn, Perubalsamöl, Cinnamylsaures Benzyloxyd, Zimmtbenzyläther, Cinnamylsaures Toluenyl. Ein im Perubalsam enthaltener flüchtiger Körper, Formel: $C_{32}H_{14}O_4 = C_{14}H_7O.C_{18}H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{14}H_7O_3\end{matrix}\right\}$. Dieser Körper ward fast gleichzeitig von Fremy[2]) und von Plantamour[3]) (1838) dargestellt, Ersterer gab ihm die Formel $C_{54}H_{26}O_8$; Plantamour[4]) gab die Formel $C_{16}H_7O_2$; Scharling[5]) zeigte, dass reines Cinnameïn $C_{32}H_{14}O_4$ sei, E. Kopp[6])

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 456 et 469. — [2]) Annal. de chim et de phys. [2.] T. LXX, p. 189; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 328. — [3]) Ebend. Bd. XXVII, S. 329; Bd. XXX, S. 341 — [4]) Zuerst $C_{30}H_{14}O_5$. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 230; Bd. XCVII, S. 168; Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 442; Bd. LXVII, S. 490. — [6]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt. 1850, p. 140.

hielt es für identisch mit Styracin (dem Metacinnameïn von Fremy, oder cinnamylsauren Cinnamyloxyd, s. 1ste Aufl. Bd. VIII, S. 398). Kraut[1]) zeigte, dass nach den Arbeiten der genannten Chemiker das Cinnameïn nichts anderes sein könne als cinnamylsaurer Benzylalkohol, und dass daher die Formel $C_{32} H_{14} O_4$ richtig sei. Gerhardt[2]) hatte früher das Cinnameïn aus Perubalsam für identisch gehalten mit dem aus seiner Salpetersäureverbindung abgeschiedenen Cinnamylwasserstoff (s. d. Art.).

Zur Darstellung von Cinnameïn wird Perubalsam mit wässeriger Kalilösung verseift, und die Seife in Wasser gelöst, wobei sich unreines Perubalsamöl als ölige Schicht abscheidet (Plantamour). Oder man kocht den Balsam wiederholt mit wässerigem kohlensauren Natron, und wäscht aus, wobei sich der Rückstand in Harz und öliges unreines Cinnameïn trennt (Scharling).

Wird der Perubalsam in Alkokol gelöst, mit weingeistiger Kalilösung verseift, und die filtrirte Lösung mit Wasser gemischt, so scheidet wieder Cinnameïn sich aus (Fremy).

Das unreine Cinnameïn wird, nach Plantamour, nun zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, so lange dieses noch Harz löst; Scharling destillirte das unreine Oel in einem Oelbade mit Hülfe von überhitztem Wasserdampf bei 170° C., und trocknet es über Chlorcalcium. Fremy löst es in frisch rectificirtem Steinöl und bringt das Oel in einen luftleeren Raum.

Das Cinnameïn hält meistens, vielleicht immer Styracin beigemengt, das beim längeren Aufbewahren herauskrystallisirt; Fremy lässt die Lösung des Oels in schwachem Weingeist mehrere Tage bei einer Temperatur unter 0° C. stehen, wo das Styracin sich krystallinisch abscheidet.

Das Cinnameïn ist ein farbloses das Licht stark brechendes Oel von schwachem angenehmen Geruch und gewürzhaftem, an Fett erinnerndem Geschmack, sein specif. Gewicht ist 1,092 bei 25° C., 1,098 bei 14° C.; es macht auf Papier Fettflecke, bleibt bei — 12° C. noch flüssig, löst sich kaum in Wasser, aber leicht, auch in der Kälte, in Weingeist und Aether, so wie in Schwefelkohlenstoff und Steinöl. Es siedet bei 305° C.; nach Scharling fing ein altes Cinnameïn schon bei 230° C. an zu sieden; es liess sich aber nicht unverändert überdestilliren.

Das Cinnameïn erleidet zuweilen eigenthümliche molekulare Umänderungen; beim Stehen, besonders unter Wasser, setzt es Krystalle ab von Metacinnameïn (Scharling[3]), die erst bei 15° bis 20° C. schmelzen, nach dem Abkühlen bei längerem Stehen zuweilen wieder fest werden, häufig aber noch flüssig bleiben; mitunter verwandelt es sich in festes durchsichtiges amorphes Cinnameïn, das sich nur in kochendem Weingeist löst und beim Abkühlen sich wieder fest aber amorph ausscheidet[4]). Das feste krystallinische Cinnameïn löst sich leicht in Weingeist, scheidet sich beim Erkalten aber nicht mehr ab.

Das Cinnameïn verändert sich langsam an Luft und Licht, wird ranzig und sauer. Es wird durch Chlor zersetzt, indem sich eine krystallinische Verbindung bildet; mit Salpetersäure oder Bleihyperoxyd

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 208; Bd. CIX, S. 255. — [2]) Organ. Chem. Strassburg 1846, Bd. II, S. 206. — [3]) Das von diesem verschiedene Metacinnameïn von Fremy ist Styracin (s. d. Art.). — [4]) Scharling erwähnt, dass ein Mal das amorphe aus der weingeistigen Lösung abgeschiedene Cinnameïn bei 120° C. noch nicht geschmolzen sei.

erhitzt, giebt es Bittermandelöl neben einem harzartigen Körper. Schwefelsäure verharzt es; mit Ammoniak bildet es eine krystallisirbare Verbindung. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoff cinnamylsaures und benzoësaures Kali; beim Behandeln mit concentrirter wässeriger oder weingeistiger Kalilösung zerfällt das Cinnameïn in zimmtsaures Salz und Benzylalkohol (welcher letztere von Plantamour für Zimmtäther oder zimmtsaures Aethyloxyd gehalten wurde, Kraut), aus welchem sich bei fortgesetzter Einwirkung Toluol ($C_{14}H_8$) bilden kann. Enthält das Cinnameïn Styracin, so ist dem Benzylalkohol auch Styron beigemengt; das Peruvin von Fremy ist solch unreiner Benzylalkohol, etwas Toluol vielleicht auch Styron enthaltend.

Mit Schwefelkohlenstoff und gepulvertem Kalihydrat gemischt soll das Cinnameïn xanthogensaures Kali bilden (Scharling). *Fe.*

Cinnamen entsteht durch Zersetzung von Zimmtsäure, ist aber identisch mit dem im Storax fertig gebildeten Styrol (s. d. Art. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 383.

Cinnamicyl nennt Weltzien das zweiatomige Radical $C_{18}H_6O_2$, welches in der Sulfocinnamylsäure (Cinnamicylthiobioxylsäure s. S. 61) angenommen werden kann.

Cinnamin s. Cinnamen.

Cinnamol, syn. Cinnamen s. Styrol Bd. VIII, S. 383. Gerhardt nannte früher den Cinnamylwasserstoff Cinnamol und hielt ihn für identisch mit Cinnameïn (s. d. Art.).

Cinnamomin s. Cinnamen.

Cinnamoyl nennt Weltzien den Kohlenwasserstoff $C_{18}H_7$; der Cinnamylwasserstoff, $C_{18}H_8O_2$, ist dann Cinnamoylhydrat $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Cinnamydwasserstoff s. Cinnamen.

Cinnamyl. Das sauerstoffhaltende Radical $C_{18}H_7O_2$, im isolirten Zustande nicht bekannt, vielleicht ein zusammengesetztes Radical welches Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, enthält, wenigstens lassen sich die Cinnamylverbindungen leicht in die entsprechenden Benzoylverbindungen überführen, wie auch Benzoylwasserstoff in Cinnamylsäure oder Cinnamylwasserstoff verwandelt ist (s. S. 52 u. 67). Von den Cinnamylverbindungen kennen wir hauptsächlich:

die Cinnamylsäure $HO . C_{18}H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

das Anhydrid derselben $C_{18}H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{18}H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$.

das Anhydrid der Cinnamyl-Essigsäure $C_{18}H_7O_3 . C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$.

das Cinnamylchlorür $C_{18}H_7O_2 . Cl$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$

das Cinnamylamid $C_{18}H_7O_2 . NH_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Ferner die verschiedenen Derivate, wie Nitrocinnamylsäure, Cinnamylcyanür, Cinnanilid u. a. *Fe.*

Cinnamylchlorür, Chlorcinnamyl, Cinnamylbioxychlorid. Das Chlorür des Cinnamyls. Formel: $C_{18}H_7O_2 . Cl$; von Cahours[1]) zuerst durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Cinnamylsäure erhalten; dann von Béchamp bei Behandlung dieser Säure mit Phosphorchlorid oder -Bromid. Ob das durch Einwirkung von Chlorgas auf Zimmtöl[2]) erhaltene Product auch Cinnamylchlorür ist, ist nicht erwiesen (vergl. Zimmtöl). Das durch Einwirkung von Chlor auf Styracin erhaltene Oel ist, nach Fremy[3]), dem Chlorcinnamyl ähnlich, ist aber Chlorstyracin (s. Bd. VIII, S. 400).

Zur Darstellung von Chlorcinnamyl erwärmt man Zimmtsäure mit Phosphorperchlorid in einer Retorte, es findet eine lebhafte Einwirkung statt und es destillirt ein saures Destillat, neben Cinnamylchlorür Phosphoroxychlorid und Salzsäure enthaltend. Man rectificirt, wobei das zwischen 250⁰ und 265⁰ C. Uebergehende für sich aufgefangen, dann mit Wasser abgewaschen, und über Chlorcalcium rectificirt wird. Oder man erhitzt Phosphorchlorid (PCl_3) oder das entsprechende Bromid mit trockener Cinnamylsäure in einem Kolben auf 60⁰ bis 120⁰ C. so lange sich Chlor- oder Bromwasserstoff entwickelt; hierbei schmilzt die Mischung, es bilden sich zwei Schichten deren obere das Chlorür ist, man giesst es ab und rectificirt.

Das Cinnamylchlorür ist ein gelbliches Oel von 1,207 specif. Gewicht; es siedet bei 260⁰ bis 262⁰ C.; verwandelt sich in feuchter Luft unter Aufnahme von Wasser bald in Salzsäure und Zimmtsäure:

$$\underbrace{C_{18}H_7O_2 . Cl}_{\text{Cinnamylchlorür}} + 2\,HO = \underbrace{HO . C_{18}H_7O_3}_{\text{Zimmtsäurehydrat}} + HCl.$$

Mit Alkohol übergossen erhitzt sich das Oel stark, und bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein schweres Oel aus, zimmtsaures Aethyloxyd. Mit Ammoniakgas behandelt giebt das Cinnamylchlorür Salmiak und eine feste weisse Substanz, die aus kochendem Wasser in dem Benzamid ähnlichen Nadeln krystallisirt (Cinnamylamid?).

Mit Anilin erhitzt es sich und giebt Cinnanilid.

Wird Cinnamylchlorür über Cyanquecksilber oder Cyankalium wiederholt destillirt, so bildet sich Chlorkalium oder Chlorquecksilber, und ein noch etwas chlorhaltiges Oel, welches aber der Hauptsache nach Cinnamylcyanür, $C_{18}H_7O_2 . Cy$, ist; es bräunt sich bald an der Luft und geht bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Blausäure und Zimmtsäure über (Cahours). *Fe.*

Cinnamylcyanür, siehe Cinnamylchlorür Zersetzung durch Cyanquecksilber oder Cyankalium.

Cinnamylhydramid, Cinnhydramid, Azocinnamylhydrür, Hydrocinnamid. Product der Zersetzung von Cinnamylwasserstoff durch Ammoniak. Formel: $C_{54}H_{24}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_{18}H_7)_3\\ H_3\end{matrix}\right\} N_2$.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 341; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 43. — [2]) Compt. rend. T. XLIII, p. 224; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 489. — [3]) Fremy: Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX p. 196; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 336.

Von Laurent[1]) (1842) zuerst dargestellt; bildet sich bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf reinen Cinnamylwasserstoff:

$$3\,C_{18}H_8O_2 + 2\,NH_3 = C_{54}H_{24}N_2 + 6\,HO.$$

Wird die dicke so erhaltene Masse in einem heissen Gemenge von Aether und Alkohol gelöst, so krystallisirt das Cinnhydramid beim Erkalten in Nadeln, die durch eine zweite Krystallisation gereinigt werden.

Das Cinnhydramid bildet farblose gerade rectanguläre Säulen, es ist geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen schmilzt es, ist aber dann nach dem Erkalten eine amorphe durchsichtige Masse; bei der trockenen Destillation zersetzt es sich und giebt einen festen Körper neben einem Oel.

Das Cinnhydramid wird durch eine weingeistige Kalilösung nicht zersetzt; auch Salzsäure wirkt nicht darauf ein; durch kochende Salpetersäure wird es zersetzt, indem sich ein in kochendem Wasser schmelzender Körper bildet.

Wird das Cinnhydramid in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff[2]) behandelt, so scheidet sich Sulfocinnamylwasserstoff oder Thiocinnol, $C_{18}H_8S_2$, als pulvriger Körper ab, während sich Schwefelammonium bildet (Cahours):

$$C_{54}H_{24}N_2 + 8\,HS = 3\,C_{18}H_8S_2 + 2\,NH_4S.$$

Fe.

Cinnamyljodür nennt Despan einen Körper von nicht sicher bekannter Zusammensetzung, der sich aus Zimmtwasser (der Apotheken) nach Zusatz einer Lösung von Jod in Jodkalium bei 0° in goldgelben metallisch glänzenden Nadeln abscheiden soll. Der Körper riecht zimmtartig, schmeckt süss, aber auch nach Jod, löst sich in Alkohol und Aether, wird von heissem Wasser zersetzt, schmilzt bei etwa 28°C., und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur allmälig; bei höherer Temperatur wird er zerlegt; seine Zusammensetzung soll $(C_{18}H_8O_2)_6 + I_6 + KI$ sein[3]) (vergl. unter Cinnamylwasserstoff S. 70). Bei der trockenen Destillation geht ein rothes Oel über unter Entwickelung von Joddämpfen. Die wässerige Lösung der Verbindung färbt sich mit Stärkmehl blau, die alkoholische, nach Osswald, braun. Die wässerige Lösung wird durch salpetersaures Silber gelblichweiss, durch Quecksilberoxydulsalz citrongelb, durch Quecksilberchlorid roth gefällt; sie giebt mit Bleizucker einen weissen, später sich bräunenden, mit Bleiessig einen dunkelgelben, mit Ammoniak einen weissen Niederschlag. Kalilauge zersetzt das Jodür, bildet Jodkalium, jodsaures Kali und Cassienöl (Cinnamylwasserstoff?). Zink, Eisen oder Quecksilber entziehen das Jod unter Abscheidung des Oels. *Fe.*

Cinnamylöl syn. Cinnamylwasserstoff.

Cinnamyloxyd, syn. Cinnamylwasserstoff (s. d. Art.).

Cinnamylsäure, Zimmtsäure. Eine der Benzoësäure ähnliche Säure, von Dumas und Péligot[4]) (1834) zuerst rein dargestellt und untersucht. Formel: $C_{18}H_8O_4 = HO.C_{18}H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

---

[1]) Revue scient. de Quesn. T. X, S. 119. — [2]) Compt. rend. T. XXV. p. 458. — [3]) Gerhardt, organ. Chem. 1846, Bd. II, S. 207; Journ. de pharm. 1840, T. XXVI, p. 207; Wittstein's etym.-chem. Handwörterb. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVII, p. 305; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 86.

Die Zimmtsäure findet sich frei in verschiedenen Balsamen, so im Tolubalsam, im Perubalsam zuweilen krystallisirt, im flüssigen Storax [1]). Sie bildet sich leicht durch Einwirkung der Luft auf Zimmtwasser oder Zimmtöl, und scheidet sich hier oft in grossen Krystallen ab, die schon früher (1780 von Trommsdorff, später von Henkel, Buchner u. A.) bemerkt, aber für Benzoësäure gehalten wurden. Auch der krystallinische Anflug auf Vanille soll Zimmtsäure sein.

Die Cinnamylsäure bildet sich ferner leicht durch Oxydation aus Cinnamylwasserstoff (unrein im Zimmtöl), so wie durch Einwirkung von Alkali auf Styracin (zimmtsaures Aethyloxyd) und auf Cinnameïn (zimmtsaurer Benzylalkohol) (Fremy. Plantamour), und beim Erhitzen von Styron mit concentrirter Kalilauge und Bleihyperoxyd, oder beim Kochen von Styron mit Chromsäure; beim Erhitzen von Styron mit Salpetersäure unter Zusatz von Harnstoff bildet sich Nitrocinnamylsäure (s. unter Styron, Bd. VIII, S. 397). Künstlich bildet es sich, wenn gleiche Aequivalente Benzoylwasserstoff und Chloracetyl 20 bis 24 Stunden in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 120⁰ bis 130⁰ C. erhitzt werden; es bildet sich Salzsäure und Zimmtsäure, welche man aus der zähen Masse mit Ammoniak auszieht (Bertagnini [2]):

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + \underbrace{C_4H_3O_2Cl}_{\text{Chloracetyl}} = \underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure}} + HCl.$$

In alten bleiernen Originalgefässen, welche Cassiaöl enthalten, findet sich oft ein Absatz von zimmtsaurem Bleioxyd mit Zimmtsäure, Oel und Harz gemengt; man zieht die freie Säure mit Weingeist aus und zersetzt das zurückbleibende Bleisalz mit etwas Säure; die Zimmtsäure krystallisirt leicht aus Alkohol.

Das Zimmtöl ist zu theuer, um grössere Mengen Säure daraus darstellen zu können, gewöhnlicher verwendet man Perubalsam oder Storax.

Zur Darstellung von Cinnamylsäure wird schwarzer Perubalsam in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Kalilösung versetzt, so lange sich noch ein Niederschlag, eine Verbindung von Kali und Harz, ausscheidet; die klare weingeistige Lösung wird mit Wasser vermischt, wobei sich ein Oel (Cinnameïn) abscheidet, das Filtrat abgedampft, und nach Verjagen des Weingeistes aus der Lösung durch Säure die Zimmtsäure gefällt. Oder man kocht den Perubalsam mit überschüssigem Kali in wässeriger Lösung, verdünnt das Filtrat mit hinreichend kochendem Wasser und versetzt die siedende Lösung mit überschüssiger Säure, wobei sich nur etwas Harz abscheidet, indem die Zimmtsäure in der siedenden Flüssigkeit gelöst bleibt und sich erst beim Erkalten in weissen glänzenden Nadeln abscheidet. — Statt Kali kann Kalk genommen werden, dabei bildet sich eine unlösliche Kalk-Harzseife und löslicher zimmtsaurer Kalk, der durch Säure zersetzt wird (Fremy).

---

[1]) Mulder, Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 398; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 253 u. 391; Bd. XIX, S. 363. — Plantamour, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 341. — Fremy, Ebend. S. 330; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 187. — Herzog, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 51; Neues Archiv d. Pharm. Bd. XX, S. 159; Bd. XXIII, S. 17.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 125.

Vortheilhafter und wohlfeiler als aus Perubalsam ist die Darstellung der Zimmtsäure aus Storax, worauf Simon zuerst aufmerksam machte. Nach Simon werden 20 Thle. flüssiger Storax mit 10 bis 14 Thln. krystallisirtem kohlensauren Natron und einer hinreichenden Menge Wasser destillirt. Wenn man nicht zugleich Styracin erhalten will, ist es noch vortheilhafter kaustisches Natron anzuwenden. In der Retorte bleibt eine alkalische Lösung von zimmtsaurem Natron mit Harz in Natronlauge gelöst zurück. Diese wird mit Schwefelsäure vorsichtig so lange versetzt, bis ein bleibender Niederschlag, zum grössten Theil aus Harz bestehend, sich zu bilden beginnt. Dieser wird abfiltrirt und durch Uebersättigen der klaren Flüssigkeit mit Schwefelsäure die Zimmtsäure vollständig gefällt; sie wird in viel Wasser unter Zusatz von etwas Natron gelöst, die Fällung mit Schwefelsäure wiederholt, der ganz weisse Niederschlag von Zimmtsäure in Alkohol gelöst, woraus sie beim freiwilligen Verdunsten in grossen rhombischen Prismen krystallisirt, welche nach den breiten Seitenflächen vollkommen spaltbar sind (Simon[1]).

Oder der flüssige Storax wird mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Natron mehrere Tage lang gekocht, die Lösung nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt, wobei sich Harz-Natronseife abscheidet, während aus der Lösung, bei Zusatz von Salzsäure, harzhaltige Zimmtsäure niederfällt, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Es ist schwierig, dem Storax alle Zimmtsäure zu entziehen, denn man erhält bei wiederholter Behandlung mit Natronlauge immer noch weitere Mengen von Zimmtsäure (Stenhouse[2]).

E. Kopp[3]) destillirt den Storax mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Wasser, wobei Styrol übergeht. Aus dem Rückstand von der Destillation wird durch Behandeln mit verdünntem kohlensauren Natron die Zimmtsäure nebst Harz ausgezogen; man dampft die alkalische Lösung ab und fällt sie mit überschüssiger kochender Salzsäure, wobei sich die meiste Zimmtsäure unrein als eine braune harzartige Masse abscheidet, aus der man durch Destillation reine Zimmtsäure erhält. Das letzte noch nicht reine Destillat wird in heissem Wasser gelöst und durch ein heiss gehaltenes Filter filtrirt, worauf beim Erkalten reine Zimmtsäure sich abscheidet. Zweckmässig ist es wohl, die alkalische Lösung fractionirt mit Salzsäure zu fällen, wobei dann zuerst hauptsächlich nur Harz abgeschieden wird, und später erst die Zimmtsäure.

Aus der mit kohlensaurem Natron ausgezogenen Harzmasse kann durch Kneten mit Wasser Styracin abgeschieden werden, worauf der Rückstand mit kaustischem Natron zur Gewinnung von Zimmtsäure (und Styracon s. d. Art.) benutzt werden kann (E. Kopp[4]).

Löwe[5]) kocht den flüssigen Storax mit Aetznatron aus, fällt das Filtrat mittelst Salzsäure und reinigt die harzhaltende Säure durch wiederholtes Lösen in wässerigem kohlensauren Natron und Fällen mit Säure. Er erhielt so von 100 Thln. Storax $23\frac{1}{2}$ Thle. Zimmtsäure.

Um Zimmtsäure aus Tolubalsam darzustellen, kocht man diesen mit

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 265; Archiv d. Pharm. Bd. XXIX, S. 182. — [2]) Phil. Mag. T. XIX, p. 38; T. XXVII, p. 130, 366; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 2. — [3]) Compt. rend. de l'acad. T. XXI, p. 1376; T. XXIV, p. 614; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 280; Bd. XLI, S. 425. — [4]) Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1850, p. 140; Jahrsber. 1850, S. 451. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 187.

kohlensaurem Natron aus (der hierbei bleibende Rückstand kann zur Darstellung von Toluen benutzt werden), dampft das Filtrat ab und fällt es kochend mit Salzsäure; der grössere Theil der Säure scheidet sich sogleich als braunes Harz ab, ein kleinerer Theil krystallisirt beim Erkalten. Die gepulverte Masse wird dann in verdünntem Ammoniak bei 80° C. gelöst, wobei das meiste Harz zurückbleibt; das Filtrat wird concentrirt und dann wieder heiss mit Säure gefällt, wobei wieder der grössere Theil der Säure als Harzmasse, der kleinere Theil in Krystallen sich abscheidet. Die gesammte Säure wird dann gesammelt, in einer mit Papier bedeckten Porcellanschale vorsichtig aber vollständig getrocknet (wo selbst bei 200° C. wenig Zimmtsäure sublimirt), und dann in einer Retorte vorsichtig destillirt; zuerst geht vollkommen reine Zimmtsäure über, und zuletzt kommt unreine gelbgefärbte Säure, die man für sich auffängt und durch Auflösen in Wasser von beigemengten empyreumatischen Oelen reinigt (E. Kopp).

Die Cinnamylsäure krystallisirt in oft recht grossen Prismen oder Blättchen des monoklinometrischen Systems; die gewöhnliche Combination ist $\infty P . (\infty P \infty) . (P \infty)$; Hauptachse: Klinodiagonale: Orthodiagonale = 1 : 2,7220 : 3,1686; Winkel der beiden letzteren 82° 58′; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 99° 6'$, $(P \infty) : (P \infty) = 145° 13'$; ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel $(\infty P \infty)$. Die Krystalle sind farblos, geruchlos, Geschmack gewürzhaft, hintennach sehr wenig kratzend; sie haben ein specif. Gewicht = 1,195 (Schabus); 1,245 (E. Kopp), sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, weniger noch als Benzoësäure, viel leichter in heissem Wasser, in Alkohol und Aether lösen sie sich ziemlich leicht. Die Cinnamylsäure schmilzt bei 129° C. (E. Kopp; bei 120° C. Dumas und Péligot; 137° C. Herzog); sie siedet bei 293° C. (Dumas und Péligot; bei 300° bis 304° C. nach E. Kopp) und destillirt hier vollkommen unverändert über; sie sublimirt bei viel niederer Temperatur.

Verwandlungen der Cinnamylsäure. 1) Durch Wärme. Die Cinnamylsäure lässt sich ohne merkbare Veränderung destilliren, auf glühenden Kohlen verdampft sie. Nach Howard[1]) zerlegt die aus flüssigem Storax erhaltene rohe Zimmtsäure sich bei der Destillation um so vollständiger, je langsamer sie destillirt wird, indem sie in Kohlensäure und Styrol (Cinnamol = $C_{16}H_8$) neben wenig Benzoësäure zerfällt; nur bei sehr rascher Destillation bleibt ein grösserer Theil der Zimmtsäure unzersetzt; bei der langsamen Destillation giebt 1 Thl. Zimmtsäure $^1/_4$ bis $^1/_3$ reines Cinnamol.

Werden die Dämpfe von Zimmtsäure durch ein, mit Glasstücken gefülltes schwach rothglühendes Glasrohr geleitet, so bildet sich eine braune Flüssigkeit, aus der bei der Rectification mit Wasser sich Cinnamol abscheidet, welches identisch ist mit Styrol (Hempel[2]).

2) Durch Salpetersäure. Diese Säure wirkt unter verschiedenen Umständen ganz verschieden ein. Wird Zimmtsäure mit concentrirter Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, in der Kälte zusammengebracht, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 50° C. steigt, so bildet sich Nitrocinnamylsäure (s. S. 59), durch ihre geringe Löslichkeit in Alkohol leicht zu erkennen. Wird die Zimmt-

---

[1]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. XIII, p. 135.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 320.

säure mit der Salpetersäure in einer Retorte zum Sieden erhitzt, so entweichen Dämpfe von salpetriger Säure und mit dem Wasser destillirt Bittermandelöl über, durch den Geruch leicht erkennbar; zugleich bildet sich Benzoësäure, oder durch fortgesetzte Einwirkung Nitrobenzoësäure.

Nach diesem Verhalten lässt sich schliessen, dass die Zimmtsäure Benzoyl, entweder $C_{14}H_5$ oder $C_{14}H_5O_2$, enthält; nimmt man das erste an, so ist die Cinnamylsäure $HO.C_{18}H_7O_3 = HO.C_4(H_2.C_{14}H_5)O_3$, d. i. eine Benzoyl-Essigsäure; dafür spricht die künstliche Darstellung der Cinnamylsäure nach Bertagnini (s. S. 52 und unter Cinnamylwasserstoff S. 66). Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird dann das Benzoyl unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff zu Benzoylwasserstoff; welche Producte hier aus dem Paarling (der Essigsäure?) entstehen, ist noch nicht untersucht.

3) Durch Chromsäure. Zimmtsäure mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, bildet Benzoësäure und Benzoylwasserstoff.

4) Braunstein und Schwefelsäure zersetzen die Zimmtsäure beim Kochen, und es bildet sich auch wieder Bittermandelöl und Benzoësäure.

5) Durch Bleihyperoxyd. Wird Zimmtsäure mit braunem Bleioxyd gemengt und das Gemenge in einer Retorte mit Wasser übergossen und destillirt, so bildet sich benzoësaures Bleioxyd, welches zurückbleibt, und Bittermandelöl destillirt mit dem Wasser über (Unterscheidung der Zimmtsäure von der Benzoësäure).

6) Durch Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst die Zimmtsäure auf, bei raschem Zusatz von Wasser scheidet sich nur ein Theil der Säure wieder ab. Wird Zimmtsäure in einem Ueberschuss, besonders von Nordhäuser Schwefelsäure, gelöst, so scheidet sich bei Zusatz von Wasser keine Zimmtsäure mehr ab; es hat sich Cinnamylschwefelsäure gebildet (s. unten Substitutionsproducte der Cinnamylsäure S. 61).

Wasserfreie Schwefelsäure zersetzt einen Theil der Cinnamylsäure unter Abscheidung von Kohle, zugleich bildet sich aber auch Sulfocinnamylsäure.

7) Durch Chlor und unterchlorigsauren Kalk. Ein Strom von Chlorgas wirkt auf feste wie gelöste Zimmtsäure zersetzend ein, es bilden sich hierbei dieselben Producte, wie beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder beim Behandeln mit unterchlorigsaurem Kalk.

Wird die Zimmtsäure mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalk in einer Retorte gekocht, so findet ein Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure statt und es bildet sich Benzoësäure; bei weiterer Einwirkung entstehen gechlorte Benzoësäuren, Chlor-, Bichlor- und Trichlorbenzoësäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 833) und es destillirt ein Oel neben Wasser und Salpetersäure über.

Das Oel bildet sich auch bei Einwirkung von Chlorgas auf eine gesättigte siedende wässerige Lösung von Zimmtsäure, oder beim Behandeln der Säure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Es wird durch Destillation mit Wasser gereinigt und dann über Kalk und Chlorcalcium oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Es konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten und noch nicht rein dargestellt werden; immer enthält es wechselnde Menge Chlor und nur

wenig Sauerstoff auch in verschiedener Quantität, 2 bis 6 Proc.; dieses Oel ist vielleicht ein der Benzoylreihe angehörender Kohlenwasserstoff, in welchem wechselnde Mengen Wasserstoff, je nach der Dauer der Einwirkung, durch Chlor ersetzt sind; wahrscheinlich enthält es einen sauerstoffhaltigen Körper (Bittermandelöl oder Wasser?) beigemengt.

Das Oel ist schwerer als Wasser, sein Geruch ist eigenthümlich und erinnert an den des Bittermandelöls und des Spiräaöls; es schmeckt scharf und brennend; wiederholt mit Wasser destillirt ist es vollkommen neutral; für sich destillirt, wird es, wenigstens grösstentheils, zersetzt, zuerst geht ein wenig unzersetztes Oel über, allein das später destillirende wird immer saurer, zuletzt geht eine dunkelgelbe viel Salzsäure enthaltende und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit über.

An der Luft erhitzt, entzündet sich das Oel und brennt mit grüner Flamme unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen. Schwefelsäure wirkt erst in der Wärme auf das Oel, es färbt sich zuerst roth und verkohlt zuletzt.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Oel leicht; es entweicht Stickstoffoxyd unter Entwickelung eines unangenehmen stechenden Geruchs, und die Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei von Nitrobenzoësäure. Concentrirte Schwefelsäure färbt es zuerst roth und verkohlt es beim Erwärmen.

Mit Natrium in Berührung zersetzt sich das Oel unter Bildung eines brennbaren Gases, wahrscheinlich Wasserstoff, und unter heftiger Erwärmung, die sich bis zur Explosion steigert.

Kaustische Kalilauge zersetzt das Oel, wobei sich Chlorkalium bildet; Ammoniak wirkt nicht darauf ein.

Durch weitere Einwirkung von Chlor wird das Oel unter Entwickelung von Salzsäure dickflüssiger und zäher. Die Bildung des Oels aus Zimmtsäure durch Chlor ist charakteristisch für diese Säure (Stenhouse[1]).

Lässt man Chlorgas bei möglichst niedriger Temperatur und bei Gegenwart von kaustischem Natron auf zimmtsaures Natron einwirken, so bildet sich Chlorcinnamylsäure: $HO . C_{18} H_6 Cl O_3$; so wie die Temperatur steigt, entsteht Chlorbenzoësäure: $HO . C_{14} H_4 Cl O_3$, die letztere Säure ist leichter in Wasser löslich und ihre Salze krystallisiren leichter als die chlorcinnamylsauren Salze.

8) Durch Phosphorperchlorid. Wird Zimmtsäure mit Phosphorchlorid in einer Retorte erwärmt, so findet eine lebhafte Einwirkung statt und eine stark saure Flüssigkeit destillirt über; wird diese rectificirt, so destillirt zuerst Phosphoroxychlorid, und bei 250° bis 265° C. Cinnamylchlorür über, welches, um es rein zu erhalten, mit Wasser behandelt und über Chlorcalcium rectificirt wird (s. Cinnamylchlorür).

Phosphorchlorid ($P Cl_3$) und Phosphorbromid wirken ähnlich (Béchamp).

9) Durch Brom erleidet die Zimmtsäure eine ähnliche Zersetzung wie durch Chlor, es bildet sich ein ölartiger Körper neben anderen Producten, die nicht näher untersucht sind, oder Bromcinnamylsäure.

10) Mit Jod im Ueberschuss lässt sich die Cinnamylsäure zu einer dunkelbraunen Masse zusammenschmelzen, aus welcher durch Um-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 3; Bd. LVII, S. 79.

krystallisiren aus Wasser Jodzimmtsäure (?) nach Herzog erhalten wird.

11) Durch Alkalien. Wird Cinnamylsäure mit überschüssigem Kalihydrat geschmolzen, so findet eine Entwickelung von Wasserstoffgas statt, während sich benzoësaures und essigsaures Salz bildet (Chiozza):

$$\underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Cinnamylsäure}} + 2(KO.HO) = \underbrace{KO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Kali}} + \underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaures Kali}} + 2H.$$

Wird die Cinnamylsäure mit überschüssigem Kalk oder Baryt destillirt, so bildet sich neben kohlensaurem Salz ein Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_8$, Styrol oder Cinnamen (s. d. Art.) Nach Mitscherlich, wie nach Hofmann und Blyth, bildet sich hierbei hauptsächlich Benzol.

12) Im thierischen Organismus verwandelt sich die Zimmtsäure auch wieder in eine gepaarte Benzoësäure, in Hippursäure (Marchand).

Substitutionsproducte der Cinnamylsäure.

Bromcinnamylsäure.

Diese Säure soll sich, nach Herzog[1]), bei Einwirkung von Brom auf cinnamylsaures Silberoxyd bilden; man soll das Product mit Aether behandeln, das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel in Kalilauge lösen, und die Lösung mit Salzsäure zersetzen, worauf sich nach längerer Zeit die bromirte Säure in kleinen Krystallen abscheiden soll. Eine nähere Untersuchung fehlt.

Chlorcinnamylsäure.

Chlorzimmtsäure. Formel: $C_{18}H_7ClO_4 = HO.C_{18}H_6ClO_3$. Diese Säure ist von Kopp[2]) und von Toel[3]) dargestellt und untersucht; sie bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf zimmtsaures Alkali bei Gegenwart von freiem Alkali, oder durch Zersetzung von Chlorstyracin mittelst Kalihydrat.

Wird zimmtsaures Natron mit Natronhydrat versetzt bei möglichst niederer Temperatur mit Chlorgas behandelt, so bildet sich chlorcinnamylsaures Natron (Kopp).

Eine alkoholische Lösung von Chlorstyracin mit überschüssigem Kalihydrat und Alkohol versetzt, gesteht nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Brei, einem Gemenge von Chlorkalium und chlorzimmtsaurem Kali, während ein chlorhaltendes Oel im Alkohol gelöst bleibt; nach dem Abpressen und Abwaschen des Salzgemenges mit Alkohol wird die Masse in wenig Wasser in der Siedhitze gelöst und mit Salzsäure übersättigt, worauf beim Erkalten Chlorzimmtsäure in langen Nadeln anschiesst und durch Umkrystallisiren gereinigt wird (Toel).

Die Chlorzimmtsäure bildet lange glänzende biegsame Nadeln, ist geruchlos, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, in Alkohol und Aether löst sie sich leicht.

Mit einer siedend gesättigten Lösung gekocht, schmilzt die Säure,

---

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. XX, S. 166. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXI, p. 1376; T. XXIV, p. 614; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 425. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 7.

im trockenen Zustande schmilzt sie erst bei 132° C., und sublimirt bei höherer Temperatur in stark zum Husten reizenden Dämpfen.

Chlorcinnamylsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{18}H_6ClO_3 + HO$, krystallisirt in ästig verzweigten gekrümmten Nadeln.

Chlorcinnamylsaurer Baryt wird durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Chlorbarium als weisses Pulver erhalten; aus der Lösung in siedendem Wasser krystallisirt es beim Erkalten in glänzenden Blättchen.

Chlorcinnamylsaures Kali krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen.

Chlorcinnamylsaurer Kalk ist schwer löslich.

Chlorcinnamylsaures Silberoxyd, $AgO . C_{18} H_6 Cl O_3$, wird durch Fällen aus heisser Lösung in feinen weissen Nadeln erhalten, die sich am Licht aber färben.

Jodcinnamylsäure.

Nach Herzog[1]) bildet sich diese Säure beim Schmelzen der Cinnamylsäure mit überschüssigem Jod, Auskochen mit Wasser bis alles freie Jod verdampft ist, worauf aus dem Filtrat eine farblose Säure in feinen Nadeln krystallisirt, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, und an der Luft schwach gelb werden. Eine genaue Untersuchung fehlt.

Nitrocinnamylsäure.

Nitrozimmtsäure. Zimmtsalpetersäure. Diese Nitrosäure wurde von E. Mitscherlich[2]) entdeckt und durch Einwirkung von reiner Salpetersäure auf Zimmtsäure erhalten; ihre Zusammensetzung ist $HO . C_{18} H_6 (NO_4) O_3$. Starke Salpetersäure wird durch Kochen von aller salpetrigen Säure befreit; man lässt sie dann erkalten und trägt nach und nach, so dass die Flüssigkeit sich nicht über 50° C. erwärmt, gepulverte Zimmtsäure hinein, diese löst sich hierbei unter Erwärmung und scheidet sich dann schnell als Zimmtsalpetersäure krystallinisch aus. Im Ganzen darf auf 8 Thle. Salpetersäure höchstens 1 Thl. Zimmtsäure genommen werden. Die ausgeschiedene Nitrocinnamylsäure bildet ein Haufwerk lockerer Krystalle, welche die vorhandene Flüssigkeit schwammartig einsaugen. Die Masse wird zur Entfernung der Salpetersäure mit Wasser abgewaschen, dann in kochendem Alkohol gelöst und daraus krystallisirt (Mitscherlich). Kopp löst 1 Thl. gepulverte Cinnamylsäure in 3 Thln. Monohydrat der Salpetersäure, die frei ist von salpetriger Säure; die Masse gesteht fast augenblicklich; man wäscht sie mit Wasser ab, und lässt dann 24 Stunden mit Weingeist übergossen stehen, um die Benzoësäure und Zimmtsäure zu entfernen.

Die Nitrocinnamylsäure bildet kleine weisse Krystalle, einen schwachen Stich ins Gelbe zeigend; sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich kaum in siedendem, ohne jedoch damit gekocht zu schmelzen (Unterschied von Nitrobenzoësäure); bei 20° C. löst sie sich erst in 327 Thln. Alkohol (und dadurch lässt sie sich weiter unterscheiden von der Nitrobenzoësäure, welche sich in weniger als 1 Thl., so wie von

---

[1]) Literatur s. unter Bromcinnamyl.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 193.

der Benzoësäure, die sich in 2 Thln., und von der Zimmtsäure, die sich in 4,2 Thln. Alkohol löst); sie löst sich leichter in kochendem Alkohol. Die Nitrocinnamylsäure schmilzt bei ungefähr 270° C., stärker erhitzt siedet sie und zersetzt sich bald, jedoch ohne Detonation.

Die Zimmtsalpetersäure löst sich auch etwas in kochender Salzsäure, ohne dabei zersetzt zu werden. Mit Salpetersäure über 60° C. erwärmt, zerlegt sie sich leicht, es bildet sich Bittermandelöl und endlich Nitrobenzoësäure.

Durch eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wird die Nitrozimmtsäure unter Abscheidung von Schwefel reducirt, es bildet sich ein gelbes Harz und ein basischer farbloser und krystallisirbarer in Wasser nicht löslicher Körper, die nicht weiter untersucht sind (E. Kopp). In wässeriger Lösung reducirt das Schwefelammonium in der Wärme auch die Nitrosäure; es bildet sich dabei neben Harz ein indifferenter Körper, der von Chiozza[1]) entdeckt und untersucht ist. Er nennt ihn Carbostyril; seine empirische Zusammensetzung ist $C_{18}H_7NO_2$; in der Nitrocinnamylsäure, $C_{18}H_7(NO_4)O_4$, sind die Elemente der Untersalpetersäure (NO_4) ersetzt durch Amid (NH_2), zugleich sind 2 Aeq. Wasser ausgetreten; Chiozza nimmt an, dass zuerst eine Säure $C_{18}H_7(NH_2)O_4$ gebildet sei, eine bis jetzt noch nicht dargestellte Amidocinnamylsäure (entsprechend der analogen Amidobenzoësäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 836), welche unter Abscheidung von Wasser in Carbostyril übergegangen ist. Das Carbostyril wäre danach die Amidverbindung des kohlensauren Salzes einer noch unbekannten Base, des Styrilins, $C_{16}H_9N . C_2O_4 - 2HO = C_{18}H_7NO_2$. Ob das Carbostyrilin sich wie eine Carbamidverbindung verhält, geht nicht aus der Untersuchung hervor.

Zur Darstellung von Carbostyril wird Nitrozimmtsäure mit hinreichend Schwefelammonium bis zum Sieden erhitzt, wobei sich die erstere sogleich unter Abscheidung von Schwefel zerlegt; die Flüssigkeit wird mit Salzsäure übersättigt, das Filtrat, welches durch gelöstes Harz verunreinigt ist, in gelinder Wärme verdampft, wobei sich braune harzhaltige Krystalle abscheiden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser ganz weiss und seideartig werden. Dieser Körper ist ziemlich löslich in kochendem aber fast unlöslich in kaltem Wasser; er löst sich leicht in Alkohol und Aether. In Salzsäure löst sich die Verbindung etwas leichter als in Wasser; aus der kochenden Lösung schiesst Carbostyril in seideglänzenden Krystallen an. Es löst sich in erhitzter concentrirter Schwefelsäure, durch Ammoniak wird es aus der Lösung unverändert gefällt. Es löst sich leicht und ohne Zersetzung in concentrirter Kalilösung, aber nicht in Ammoniak. Mit Silberoxyd gekocht bildet es eine unlösliche Verbindung, aus welcher Säuren es unverändert abscheiden.

Das Carbostyril schmilzt zu einem farblosen Oel; längere Zeit erhitzt sublimirt es unzersetzt in Nadeln. Mit Kalihydrat erhitzt, zerlegt sich dasselbe ohne Entwickelung von Ammoniak, aber unter Bildung ölartiger Tropfen, deren Geruch sich dem des Anilins nähern; es wäre möglich, dass sich hier eine flüchtige Base ($C_{16}H_9N$?) gebildet hat (Chiozza[2]).

---

[1]) Compt. rend. T. XXXIV, p. 598. — [2]) Compt. rend. de l'acad T. XXXIV, p. 598; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 339.

Phosphoroxychlorid scheidet die an Basen gebundene Nitrocinnamylsäure als Anhydrid aus diesen Verbindungen ab (s. unter Cinnamylsäure-Anhydride S. 57).

Nitrocinnamylsaure Salze, $RO . C_{18} H_6 (NO_4) O_3$. Die Nitrocinnamylsäure verbindet sich mit den Basen und zersetzt auch die kohlensauren Salze; die nitrozimmtsauren Alkalien sind neutral und im Wasser leicht löslich, die Salze der übrigen Basen sind schwer löslich oder unlöslich, und lassen sich durch Fällen der nitrozimmtsauren Alkalien darstellen; durch Zusatz stärkerer Säuren wird die Nitrozimmtsäure aus ihren Salzen abgeschieden. Beim raschen Erhitzen verpuffen die Salze, besonders das Kali- und Natronsalz.

Keines der nitrozimmtsauren Salze besitzt ausgezeichnete Eigenschaften, sie sind nicht näher untersucht.

Nitrocinnamylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5 O . C_{18}H_6 (NO_4) O_3$. 1 Thl. der Säure wird in 20 Thln. Alkohol gelöst, etwas Schwefelsäure zugesetzt und mehrere Stunden erhitzt, aber nicht über 80° C. Die Nitrozimmtsäure löst sich hierbei langsam auf und beim Erkalten scheidet sich der Aether in prismatischen Krystallen ab. Derselbe schmilzt bei 136° C., siedet bei 300° C. und wird dabei zersetzt. Mit weingeistiger Kalilösung gekocht, bildet sich nitrozimmtsaures Kali.

Das Ammoniumoxydsalz zersetzt sich beim Verdampfen, Ammoniak entweicht und Säure scheidet sich aus; das Barytsalz ist wie das Kalksalz schwer löslich; das Kali- oder Natronsalz krystallisiren aus ihren Lösungen bei Zusatz von freiem Alkali in warzenförmigen undeutlichen Krystallen, sie sind neutral, leicht löslich und explodiren beim Erhitzen; das Kalisalz wird aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von überschüssigem Kali in prismatischen Krystallen ausgeschieden. Das Magnesiasalz ist weniger schwer löslich als die meisten Erd- und Metallsalze dieser Säure, die verdünnte Lösung eines Magnesiasalzes wird daher nicht sogleich durch nitrozimmtsaures Alkali gefällt.

Das nitrocinnamylsaure Silberoxyd, $Ag O . C_{18} H_6 (NO_4) O_3$, löst sich ein wenig und ohne Zersetzung in kochendem Wasser, es zersetzt sich noch nicht bei 120° C.; sehr vorsichtig erhitzt, zerlegt es sich bei höherer Temperatur langsam ohne Detonation.

Sulfocinnamylsäure.

Sulfozimmtsäure, Sulfozimmtschwefelsäure, Zimmtschwefelsäure, Zimmtunterschwefelsäure, Cinnamicylthiobioxylsäure. Gepaarte zweibasische Säure, (1843) von Herzog[1]) dargestellt. Formel: $C_{18} H_8 S_2 O_{10}$ oder $2 HO . C_{18} H_6 O_2 . S_2 O_6$, nach Weltzien $\left.\begin{matrix} C_{18} H_6 (S_2 O_4) O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$. Das Säurehydrat enthält die Elemente von Cinnamylsäurehydrat und wasserfreier Schwefelsäure, aus welchen Elementen 1 Aeq. HO als Hydratwasser ausgetreten ist. Die krystallisirte Säure ist $2 HO . C_{18} H_8 S_2 O_{10} + 6 HO$.

Die Sulfozimmtsäure bildet sich besonders leicht bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Zimmtsäure.

Zur Darstellung der Säure wird 1 Thl. Zimmtsäure in 8 bis

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 51.

12 Thln. Nordhäuser Schwefelsäure gelöst; die Auflösung erfolgt unter Freiwerden von wenig Wärme ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich keine Zimmtsäure mehr ab. Die wässerige Lösung wird mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, so lange sich noch schwefelsaures Bleioxyd ausscheidet und bis etwas Blei in Lösung ist. Das Filtrat wird dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, vom Schwefelblei abfiltrirt und endlich im Vacuum abgedampft, wobei die Säure als eine amorphe gelbliche Masse zurückbleibt, die dann bei 100° C. nichts mehr am Gewicht verliert. Aus einer alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure beim freiwilligen Verdampfen in Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems ab, in Verbindung mit 6 Aeq. Krystallwasser, welches sie im Vacuum und an der Luft schon bei 25° C., indem sie verwittern, verliert.

Die getrocknete Sulfozimmtsäure wird an der Luft feucht ohne aber zu zerfliessen; sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, die Auflösung schmeckt schwach sauer. In einer Glasröhre erhitzt, verkohlt die trockene Säure leicht unter Entwickelung aromatisch riechender Dämpfe.

Salpetersäure wirkt erst über 40° C. zersetzend auf Zimmtschwefelsäure ein; dabei entwickelt sich Stickoxyd und es bildet sich in der heissen Flüssigkeit ein nicht weiter untersuchter krystallinischer Körper, der beim Erkalten verschwindet, beim wiederholten Erhitzen aber wieder entsteht, es zeigt sich hierbei keine Spur des Geruchs von Bittermandelöl; eben so wenig enthält die Flüssigkeit freie Schwefelsäure.

Sulfocinnamylsaure Salze. Die Doppelsäure sättigt 2 Aeq. Metalloxyd und bildet damit neutrale Salze: $2RO . C_{18} H_6 S_2 O_8$; sie bildet auch saure Salze: $RO . HO . C_{18} H_6 S_2 O_8$.

Die meisten Salze der Sulfozimmtsäure sind im Wasser löslich, die freie Säure, wie die Salze der Alkalien werden durch basich-essigsaures Bleioxyd, durch salpetersaures Quecksilberoxydul, und nach längerer Zeit durch Chlorbarium gefällt. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien enthalten nach dem Erhitzen schwefelsaures und schwefligsaures Salz; stark geglüht enthalten sie Metallsulfuret.

Mit Salzsäure und Alkohol wiederholt destillirt, giebt die Säure Krystalle eines im Wasser löslichen Körpers; ob dieses der Aether ist, bedarf weiterer Untersuchung.

Sulfocinnamylsaurer Baryt. 1) Neutrales Salz: $2BaO . C_{18} H_6 S_2 O_8 + 2HO$. Wird die Säure mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die wässerige Lösung verdampft, so scheidet sich das neutrale Barytsalz auf der Oberfläche als eine Kruste ab, die bald niedersinkt. Diese Salzkruste ist kaum krystallinisch, verändert sich nicht an der Luft, ist im Wasser fast unlöslich. Bei 100 C. verliert das Salz 2 Aeq. Wasser; stärker erhitzt, zersetzt es sich, wobei sich der Geruch nach Cinnamol (Benzol?) zeigt.

2) Saures Salz: $BaO . HO . C_{18} H_6 S_2 O_8 + 2HO$. Wird das neutrale Barytsalz mit Wasser und etwas Salpetersäure gekocht, so löst es sich, und beim Erkalten scheidet sich das saure Salz in feinen Krystallnadeln aus. Es ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; an der Luft verändert es sich nicht, bei 100° C. verliert es 2 Aeq. Wasser. In verdünntem Ammoniak löst das Salz sich leicht, worauf sich bald prismatische Krystalle abscheiden, die Ammoniak enthalten.

Sulfocinnamylsaures Kali: $2KO.C_{18}H_6S_2O_8 + HO$. Das Salz bildet sich beim Neutralisiren der freien Säure mit Kali, oder beim Kochen des neutralen Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali. Beim Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe bleibt das Salz als eine etwas gelblich gefärbte vollkommen amorphe Masse zurück. Es zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, ist aber nicht zerfliesslich. In Wasser löst es sich leicht, die Lösung ist neutral; in Alkohol ist es schwer löslich.

Wird die wässerige Lösung des neutralen Salzes mit etwas Salzsäure versetzt, so krystallisirt beim Verdampfen ein saures Kalisalz in feinen Nadeln, $KO.HO.C_{18}H_6S_2O_8$, die sich sehr schwer in Weingeist lösen.

Sulfocinnamylsaures Kupferoxyd ist ein lösliches leicht zersetzbares Salz.

Sulfocinnamylsaures Silberoxyd: $2AgO.C_{18}H_6S_2O_8$. Zur Darstellung des Silbersalzes wird das neutrale Barytsalz mit schwefelsaurem Silberoxyd und Wasser erwärmt und die Lösung zuerst im Wasserbade, zuletzt unter der Luftpumpe abgedampft, wobei das Salz zu grauen glänzenden spröden Krusten eintrocknet. Es löst sich leicht in Wasser, in Salpetersäure und in Ammoniak; beim Verdampfen der wässerigen Lösung über freiem Feuer zersetzt es sich bald und gesteht dann plötzlich zu einer gelatinösen Masse.

Sulfocinnamylsaures Zinkoxyd ist ein lösliches in kleinen Warzen krystallisirendes Salz. *Fe.*

Cinnamylsäure-Anhydrid. Das Anhydrid der Zimmtsäure von Gerhardt (1852) zuerst dargestellt. Formel: $C_{18}H_7O_3$ oder $C_{36}H_{14}O_6 = \left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{18}H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$. Diese wasserfreie Säure bildet sich bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf wasserfreies zimmtsaures Natron, oder aus Cinnamylchlorür und neutralem oxalsauren Kali:

$$6\underbrace{(NaO.C_{18}H_7O_3)}_{\text{Cinnamyls. Natron}} + PO_2Cl_3 = 3NaCl + 3\underbrace{C_{36}H_{14}O_6}_{\text{Anhydrid}} + 3NaO.PO_5$$

$$2\underbrace{(C_{18}H_7O_2.Cl)}_{\text{Cinnamylchlorür}} + \underbrace{2KO.C_4O_6}_{\text{Oxals. Kali}} = 2KCl + C_{36}H_{14}O_6 + C_2O_4 + C_2O_2.$$

Zur Darstellung des Anhydrids bringt man zu 1 Thl. Phosphoroxychlorid nach und nach 6 Thle. ganz trockenes feinzerriebenes zimmtsaures Natron unter fortwährendem Umschütteln; man erwärmt später, zuerst schwach, allmälig auf etwa 150°C., bis aller Geruch verschwunden ist; man wäscht dann mit kaltem Wasser unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron oder kaustischem Ammoniak, lässt den Rückstand trocknen und löst ihn in starkem Alkohol.

Statt des Oxychlorids kann man Phosphorperchlorid nehmen, wobei die Reaction eine ganz ähnliche ist. Oder man versetzt ganz wasserfreies neutrales oxalsaures Kali mit ungefähr seinem gleichen Gewicht Cinnamylchlorür und erwärmt gelinde über der Lampe bis der Geruch des Chlorürs verschwunden ist; man wäscht dann mit kaltem Wasser unter Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Natron und krystallisirt aus Alkohol.

Die wasserfreie Zimmtsäure krystallisirt beim Erkalten der alko-

holischen Lösung in weissen mikroskopischen Nadeln, die sich nicht in kaltem und auch nicht reichlich in siedendem Alkohol lösen; das Anhydrid schmilzt bei 127° C., und durch kochendes Wasser wird es in Hydrat verwandelt.

Cinnamyl-Essigsäure-Anhydrid, essigsaures Cinnamyloxyd, cinnamylsaures Acetyloxyd, bildet sich bei Einwirkung von Chloracetyl auf zimmtsaures Natron; das Gemenge erhitzt sich stark und riecht stark nach wasserfreier Essigsäure, wahrscheinlich in Folge der Zersetzung eines Theils der Doppelsäure, die überhaupt leicht zersetzbar ist; denn wenn der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von wenig kohlensaurem Natron ausgewaschen wird, so entwickelt sich fortwährend Kohlensäure, und Aether zieht aus dem Rückstand neben Zimmtsäurehydrat ein Oel aus, das ähnlich wie Essigsäure und Benzoësäure riecht und schwerer als Wasser ist. Das Oel konnte nicht rein erhalten werden.

Cinnamyl-Benzoësäure-Anhydrid, s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 846.

Nitrocinnamylsäure-Anhydrid. Von Chiozza (1853) zuerst dargellt. Formel: $C_{18}(H_6 \cdot NO_4)O_3$ oder $C_{36}H_{12}(NO_4)_2O_6$ $= \left.\begin{matrix} C_{18}H_6(NO_4)O_2 \\ C_{18}H_6(NO_4)O_2 \end{matrix}\right\} O_2$.

Dieses Anhydrid wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trockenes nitrocinnamylsaures Kali erhalten; es ist aber schwierig rein darzustellen, weil es sich schwer in Aether löst und leicht durch Wasseraufnahme in Hydrat übergeht; man erhält daher die wasserfreie Nitrocinnamylsäure immer gemengt mit Nitrocinnamylsäurehydrat. Die wasserfreie Säure ist leichter schmelzbar als das Hydrat, in kochendem Wasser verwandelt sie sich in eine weiche gelbliche harzartige Masse, die sich zwischen den Fingern kneten lässt. Mit kaustischen Alkalien bildet sich sogleich nitrozimmtsaures Salz; kohlensaure Alkalien bewirken dieselbe Umsetzung aber langsamer. Alkohol verwandelt das Anhydrid sehr leicht in nitrocinnamylsaures Aethyloxyd, mit Ammoniak zersetzt es sich sogleich in Nitrocinnamid und nitrocinnamylsaures Ammoniumoxyd. *Fe.*

Cinnamylsaure Salze. Die Cinnamylsäure ist eine einbasische Säure; ihre Salze sind: $RO \cdot C_{18}H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ R \end{matrix}\right\} O_2$, sie sind besonders von Herzog untersucht. Die Salze lassen sich leicht direct so wie durch Zersetzung von kohlensauren Salzen durch Zimmtsäure darstellen; die cinnamylsauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die Salze der Erdalkalien sind schwer löslich in Wasser; die Salze der schweren Metalloxyde sind fast unlöslich darin, zum Theil aber in Alkohol etwas löslich. Die cinnamylsauren Alkalien fällen daher die meisten Metallsalze, die Eisenoxydsalze gelb. Viele zimmtsaure Salze enthalten Krystallwasser, das sie aber bei 100° bis 120° C. abgeben. Beim stärkeren Erhitzen werden die zimmtsauren Salze zerstört zum Theil unter Bildung von Cinnamen. Werden die cinnamylsauren Alkalien mit überschüssigem Kalk oder Baryt destillirt, so bildet sich Cinnamen und Benzol. Bei der trockenen Destillation von cinnamylsaurem und ameisensaurem Kalk bildet sich Cinnamylwasserstoff (s. d. Art.). Chlor giebt mit zimmtsauren Alkalien bei Gegenwart von kau-

stischem Alkali Chlorzimmtsäure. Phosphoroxychlorid bildet damit Cinnamylsäure-Anhydrid. Concentrirte Salpetersäure so wie Chromsäure geben bei der Destillation mit zimmtsauren Salzen als flüchtiges Product Benzoylwasserstoff.

Die gelösten cinnamylsauren Salze geben auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag von Cinnamylsäurehydrat.

Cinnamylsaures Aethyloxyd[1]): $C_4H_5O.C_{18}H_7O_3$. Der Aether bildet sich leicht bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine heisse alkoholische Lösung der Zimmtsäure, oder durch Erhitzen von 2 Thln. Zimmtsäure mit 4 Thln. absolutem Alkohol und 1 Thl. Schwefelsäure; man giesst das Uebergegangene wiederholt zurück, wo dann zuletzt ein Oel zurückbleibt, das man mit Wasser schüttelt und dann über Massicot rectificirt. Oder man destillirt 2 Thle. Zimmtsäure mit 4 Thln. Alkohol und 1 Thl. Salzsäure, und verfährt wie eben angegeben.

Der so erhaltene Aether ist eine klare das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem süsslichen Geruch, von 1,05 specif. Gewicht bei 20° C., oder 1,065 bei 0° (H. Kopp), kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich, er siedet bei 262° C. (E. Kopp), bei 266,6°C. (H. Kopp); durch Einwirkung von Salpetersäure verwandelt sich ein Theil in nitrocinnamylsaures Aethyloxyd (Kopp). Durch eine Lösung von weingeistigem Ammoniak wird es unter Abscheidung eines krystallinischen Pulvers zersetzt.

Cinnamylsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O.C_{18}H_7O_3 + HO$. Beim Auflösen von Zimmtsäure in heissem wässerigen Ammoniak bildet sich neutrales Salz, welches sich beim Erkalten der gesättigten Lösung in Krystallen abscheidet, sie sind isomorph mit dem Kalisalz, sie sind farblos und geruchlos, lösen sich nur wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sie schmelzen in der Hitze unter Verlust von Ammoniak, wobei sich ein krystallinisches Sublimat bildet, während ein harzartig aussehender Rückstand bleibt. Das saure Salz ist weniger löslich als das neutrale.

Cinnamylsaures Antimonoxyd-Kali scheidet sich aus einem Gemenge von zimmtsaurem Kali und weinsaurem Antimonoxyd-Kali in feinen Nadeln ab, die sich bei längerem Stehen in der Flüssigkeit wieder lösen.

Cinnamylsaurer Baryt: $BaO.C_{18}H_7O_3 + HO$. Das durch Fällen erhaltene Barytsalz löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten dieser Lösung.

Cinnamylsaures Bleioxyd, $PbO.C_{18}H_7O_3$, wird durch Fällen aus heissen Lösungen, oder durch Kochen der Zimmtsäure mit gelöstem essigsauren Blei als ein körnig krystallinisches Pulver erhalten, welches in Wasser unlöslich ist; Alkohol entzieht ihm Säure und bildet ein basisches Salz.

Cinnamylsaures Eisenoxyd ist ein röthlich gelber Niederschlag, welcher in Wasser kaum löslich ist.

Cinnamylsaures Eisenoxydul verhält sich wie das Oxydsalz.

Cinnamylsaures Kadmiumoxyd, $CdO.C_{18}H_7O_3 + 2HO$,

---

[1]) Das von Plantamour*) aus dem Perubalsam erhaltene von ihm als Zimmtäther bezeichnete Oel ist nicht cinnamylsaures Aethyloxyd, sondern Benzylalkohol oder vielleicht cinnamylsaures Benzyloxyd.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 343.

wird durch Fällen in krystallinischen Flocken erhalten, die unlöslich in Wasser und nur wenig löslich in heissem Weingeist sind, aus welcher Lösung es in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt (Schiff).

Cinnamylsaures Kali, $KO . C_{18} H_7 O_3 + HO$, bildet monoklinometrische Krystalle, die sich leicht in Wasser (doch weniger leicht als benzoësaures Kali) und auch in Alkohol lösen; bei 120° C. verlieren sie das Krystallwasser; stark und rasch erhitzt zerspringen sie.

Das saure Kalisalz ist schwerer löslich als das neutrale Salz.

Cinnamylsaurer Kalk, $CaO . C_{18} H_7 O_3 + 2 HO$, wird aus kalten Lösungen als ein amorpher Niederschlag erhalten, aus heissen Lösungen setzt er sich in leichten krystallinischen Massen oder in monoklinometrischen Krystallen ab. Er ist wenig in kaltem aber ziemlich leicht in heissem Wasser löslich.

Das Salz wird durch trockene Destillation zersetzt.

Cinnamylsaures Kobaltoxydul, ist ein rother in Alkohol löslicher Niederschlag.

Cinnamylsaures Kupferoxyd wird durch Fällen von zimmtsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd als ein hellblaues amorphes Pulver erhalten; es wird durch siedendes Wasser zersetzt, indem sich Säure löst, und ein grünes basisches Salz zurückbleibt. Das Salz enthält Wasser, das sich kaum austreiben lässt ohne das Salz zu zersetzen. Bei der trockenen Destillation entwickelt es zuerst Kohlensäure und Kohlenoxyd (3 Volume auf 1 Volumen), später nur Kohlensäure, während Zimmtsäure und Cinnamen überdestilliren und metallisches Kupfer zurückbleibt (E. Kopp).

Cinnamylsaure Magnesia wird durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Zimmtsäure mit kohlensaurer Magnesia erhalten und krystallisirt beim Verdampfen in monoklinometrischen Krystallen.

Cinnamylsaures Manganoxydul wird durch Fällen selbst aus verdünnten Lösungen erhalten; es ist weiss und krystallinisch, wird an der Luft bald gelblich, löst sich schwer in kaltem, langsam in heissem Wasser.

Cinnamylsaures Methyloxyd, $C_2 H_3 O . C_{18} H_7 O_3$, entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von Zimmtsäure in Holzgeist. Die ölartige Flüssigkeit hat einen angenehmen aromatischen Geruch, 1,106 specif. Gewicht, und siedet bei 241° C. (Kopp).

Cinnamylsaures Natron: $NaO . C_{18} H_7 O_3 + HO$. Das Salz krystallisirt leicht, es verhält sich dem Kalisalz ähnlich; es verliert bei 110° C. das Krystallwasser.

Cinnamylsaures Nickeloxydul ist ein grüner in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Niederschlag.

Cinnamylsaures Quecksilberoxydul ist ein weisser schwerlöslicher Niederschlag. Aehnlich verhält sich das Quecksilberoxydsalz.

Cinnamylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{18} H_7 O_3$. Beim Fällen concentrirter Lösungen scheidet sich das Silbersalz als ein weisser käsiger Niederschlag ab, der allmälig krystallinisch wird, er löst sich ein wenig beim Erhitzen in der Flüssigkeit, aus welcher er sich abgeschieden hatte, aber nicht in reinem Wasser. Am Licht hält das Salz sich ziemlich unverändert und färbt sich nur langsam.

Es scheint auch ein saures Silbersalz zu existiren.

Cinnamylsaurer Strontian gleicht dem Barytsalz.

Cinnamylsaures Uranoxyd ist ein gelber in siedendem Wasser ein wenig löslicher Niederschlag.

Cinnamylsaures Wismuthoxyd ist ein weisser Niederschlag.

Cinnamylsaures Zinkoxyd. Metallisches Zink löst sich beim Erhitzen in wässeriger Zimmtsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas, das Salz krystallisirt beim Verdampfen der Flüssigkeit; es ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

Cinnamylsaures Zinnoxyd ist ein weisser in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Ausser den angeführten Salzen werden noch die Salze von Beryllerde, Ceroxydul, Lanthanoxyd und Thonerde als weisse in heissem Wasser lösliche Niederschläge erhalten. *Fe.*

Cinnamylwasserstoff, Cinnamylhydrür, Cinnamyloxydhydrat. Der Aldehyd des Zimmtsäure-Alkohols. Formel: $C_{18}H_8O_2 = C_{18}H_7O . HO$ oder richtiger wohl $C_{18}H_7O_2 . H$. Dieser Aldehyd ist ein Bestandtheil des Ceylon-Zimmtöls und des Cassiaöls so wie des Zimmtblüthenöls, und daraus (1834) von Dumas und Péligot[1]) zuerst rein dargestellt, später auch von Mulder[2]) untersucht.

Der Cinnamylwasserstoff lässt sich aus dem Ceylon-Zimmtöl rein darstellen, wenn man denselben langsam mit concentrirter farbloser Salpetersäure mengt; lässt man das Gemenge bei Abschluss von Feuchtigkeit stehen, so erstarrt die Masse, indem sich eine krystallisirte Verbindung von Salpetersäure mit Cinnamylwasserstoff bildet; man lässt die Krystallmasse abtropfen, presst sie zwischen Papier aus, um einen beigemengten Kohlenwasserstoff zu entfernen, und zersetzt dann mit Wasser, wo sich reiner Cinnamylwasserstoff als Oel abscheidet (Dumas und Péligot).

Zweckmässiger erscheint die Abscheidung des Cinnamylwasserstoffs mit doppelt-schwefligsaurem Kali, weil man den Aldehyd vollständig und ohne Veränderung erhält; man mischt zu dem Ende das rohe Zimmtöl in der Kälte mit dem drei- bis vierfachen Volumen von gelöstem doppelt-schwefligsauren Kali (28° bis 30°B. oder von 1,25 bis 1,27 specif. Gewicht). Man lässt nach kurzer Zeit die gelbliche krystallinische Masse auf einem Trichter abtropfen, trocknet sie an der Luft, pulvert sie und wäscht sie mit passend verdünntem Weingeist aus, so lange dieser sich noch gelb färbt und Kohlenwasserstoff löst. Die Masse wird dann wieder getrocknet und bei gelinder Wärme in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, wobei sich reichlich schweflige Säure entwickelt, während reiner Cinnamylwasserstoff sich als farbloses Oel abscheidet (Bertagnini[3]).

Künstlich lässt sich der Cinnamylwasserstoff entsprechend den anderen Aldehyden aus dem Alkohol, dem Styron (s. Bd. VIII, S. 396), durch Oxydation darstellen, wenn man dasselbe in Berührung mit Platinschwarz der Luft aussetzt und das erhaltene Gemenge nach

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVII, p. 305; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 24; Bd. XIII, S. 78; Bd. XIV, S. 50. — [2]) Ebendas. Bd. XXXIV, S. 147. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 271; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 222; Pharm. Centralbl. 1853, S. 57; Jahresber. 1852, S. 618.

der eben beschriebenen Weise mit saurem schwefligsauren Kali reinigt (Strecker[1]).

Nach Chiozza[2]) können sich Benzoylwasserstoff und Aldehyd vereinigen unter Bildung von Cinnamylwasserstoff und Wasser:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} = \underbrace{C_{18}H_8O_2}_{\text{Cinnamylwasserstoff}} + 2HO.$$

Man sättigt das Gemenge von Benzoylwasserstoff und Aldehyd mit Salzsäuregas und erwärmt gelinde, es entweicht Salzsäure, etwas Aldehyd, aus der dunkelbraunen Flüssigkeit scheidet sich etwas Wasser ab; es wird nun destillirt, wobei zuerst Benzoylwasserstoff und dann etwas Cinnamylwasserstoff übergeht. Vielleicht dürfte es zweckmässig sein, die beiden Aldehyde mit Schwefelsäure in einem verschlossenen Gefässe zu erwärmen.

Der Cinnamylwasserstoff ist, wenn rein, ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, schmeckt brennend, ist etwas schwerer als Wasser. Mit einer starken Salpetersäure zusammengebracht, erstarrt er, indem er sich damit verbindet, zu salpetersaurem Cinnamylwasserstoff oder salpetersaurem Zimmtöl, $C_{18}H_8O_2 . NO_5 . HO$. Diese Verbindung von Dumas und Péligot zuerst dargestellt, später von Mulder untersucht, bildet sich beim Schütteln von Cinnamylwasserstoff mit concentrirter Salpetersäure; die Masse erstarrt krystallinisch. Nimmt man käufliches Zimmtöl, so scheidet sich die Verbindung langsam und in grösseren Krystallen ab; man presst diese zwischen Papier aus.

Der salpetersaure Cinnamylwasserstoff bildet durchsichtige rhomboidale Prismen welche oft mehrere Zoll lang sind. Die Verbindung ist unveränderlich an trockner Luft, löst sich etwas in kaltem, leichter in heissem Weingeist, und auch in Aether. Sie zersetzt sich sehr leicht, besonders bei dem geringsten Einfluss von Wärme oder Feuchtigkeit; durch Wasser wird sie sogleich zersetzt in Salpetersäure und Cinnamylwasserstoff. Ammoniakgas verwandelt die Lösung in ein rothes Harz unter Bildung von salpetersaurem Ammoniak; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure, Wasser scheidet aus dieser Lösung Zimmtsäure ab. Salzsäure löst das salpetersaure Zimmtöl, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbes Oel ab. Wässeriger Ammoniak und verdünnte Kalilauge verhalten sich wie Wasser; concentrirte Kalilauge löst es zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Lässt man die Krystalle in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur in einem schlecht verschlossenen Glase einige Tage stehen, so hat sich eine rothe Flüssigkeit gebildet, welche nach Bittermandelöl riecht.

Die zweifach-schwefligsauren Alkalien verbinden sich leicht mit dem Cinnamylwasserstoff zu krystallinischen Verbindungen (Bertagnini[3]).

Zweifach-schwefligsaures Ammoniumoxyd-Cinnamylwasserstoff. Der Cinnamylwasserstoff löst sich leicht in zweifach-schwefligsaurem Ammoniak, die zuerst ölige Flüssigkeit gesteht nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse (Bertagnini).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 370; Pharm. Centralbl. 1854, S. 672. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 350; Chem. Centralbl. 1856, S. 209; Ciment. T. III, p. 56. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 271.

Wird die Ammoniakverbindung mit überschüssigem Kalkhydrat gemengt bei nicht zu hoher Temperatur destillirt [1]), so erhält man ein ölartiges dunkelgelbes Destillat neben einer wässerigen Flüssigkeit; das Destillat ist ein Gemenge von Triphenylamin (Bicinnamylamin?) mit etwas Cinnamylwasserstoff und Kohlenwasserstoffen wie Benzol, neben wässerigem Ammoniak. Wird das ganze Destillat mit etwas verdünnter Kalilauge gekocht, so entweichen Ammoniak und die flüchtigen Kohlenwasserstoffe, durch Waschen des Rückstandes mit wenig heissem Wasser wird das Alkali entzogen, worauf dann das zurückbleibende Oel im Wasserstoffgasstrome vorsichtig abdestillirt wird; bei 140° bis 150° C. destillirt das Triphenylamin farblos über. Die reine Base ist eine farblose ölige schwach nach Zimmtöl riechende Flüssigkeit, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser löslich, reagirt alkalisch, färbt sich an der Luft bald gelb und röthlich.

Nach der Analyse der Salze ist das Triphenylamin $C_{36}H_{15}N$; es könnte danach auch als ein Bicinnamylamin, $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_7)_2\\ H\end{matrix}\right\} N$, angesehen werden; seinem Verhalten gegen Jodäthyl nach hält Gössmann diese Base aber für eine tertiäre Aminbase oder eine Nitrilbase, $(C_{12}H_5)_3N$; dass sie wirklich Phenyl enthält, ist direct noch nicht erwiesen, obgleich die Bildung desselben aus Cinnamylhydrür nicht unwahrscheinlich erscheint. Die rationelle Zusammensetzung dieser Base dürfte also noch weitere Untersuchungen erfordern.

Die Base bildet mit den Säuren Salze, die meistens schwierig krystallisirbar sind; die Salze färben sich besonders in Lösung an der Luft leicht roth, und sind dann schwierig farblos zu erhalten.

Chlorwasserstoff-Triphenylamin. Wird die farblose Base mit concentrirter Salzsäure zusammengebracht, so bleibt sie flüssig; beim Uebergiessen mit 95procentigem Alkohol verwandelt sie sich in ein Haufwerk von farblosen Krystallen, die nach dem Abwaschen mit absolutem Alkohol glänzende Blättchen bilden; das Salz löst sich leicht in Wasser und gewöhnlichem Alkohol, schwieriger in absolutem Alkohol oder reinem Aether. Das feste Salz ist nur bei Abschluss von Luft und Feuchtigkeit ziemlich haltbar; in Lösung verändert es sich bei Luftzutritt schnell. Wird die rein alkoholische Lösung dieses Salzes mit frisch bereiteter nicht sehr concentrirter Lösung von Platinchlorid in Alkohol zusammengebracht, so scheidet sich

Chlorwasserstoff-Triphenylamin-Platinchlorid, $C_{36}H_{15}N . HCl . PtCl_2$, als ein voluminöser Niederschlag in dunkelgelben Flocken ab, durch Auswaschen mit einem Gemenge von starkem Alkohol und Aether wird diese Verbindung rein erhalten, nach dem Trocknen ist das Salz krystallinisch, es löst sich in 75procentigem Alkohol zu einer dunkelrothen Flüssigkeit von der Farbe der Chlorkobaltamine; wird diese Lösung über Schwefelsäure verdampft, so scheidet das Salz sich in kastanienbraunen bis zu 0,5^{mm} grossen glasglänzenden Krystallen des regulären Systems ab.

Oxalsaures Triphenylamin krystallisirt in Nadeln, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen.

---

[1]) Gössmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 57; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIX, S. 372; Chem. Centralbl. 1856, S. 897.

Das Triphenylamin verbindet sich auch direct mit manchen Metallsalzen.

Platinchlorid-Triphenylamin, $Pt Cl_2 . C_{36} H_{15} N$, scheidet sich ab, wenn neutrales Platinchlorid mit der reinen Base, beide in Alkohol gelöst, zusammengebracht wird; es ist ein voluminöses hellgelbes körnig krystallinisches Salz; im frischgefällten Zustande zieht es leicht Feuchtigkeit an, einmal getrocknet ist es unveränderlich. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Quecksilberchlorid-Triphenylamin krystallisirt in Blättchen. Die Verbindung zerfällt aber beim Umkrystallisiren.

Salpetersaures Silberoxyd-Triphenylamin ist eine wenig krystallinische anfangs weisslichgelbe Verbindung, die aber bald kaffeebraun wird.

Wird Triphenylamin mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade einige Zeit erhitzt, so bildet sich das Jodür des Aethyltriphenylammoniums (Aethylbicinnamylammonium), aus dessen weingeistiger Lösung durch Silberoxyd das Triphenyläthylammoniumoxydhydrat, $C_{40} H_{21} N O_2 = \left. \begin{matrix} N (C_4 H_5)(C_{12} H_5)_3 \\ H \end{matrix} \right\} O_2$, als ein geruchloses Oel erhalten wird. Es schmeckt bitter, reagirt alkalisch, löst sich schwierig in Wasser aber leicht in Weingeist. Die Base verbindet sich mit Säuren, und bildet zerfliessliche Salze, sie löst Silberoxyd auf.

Die Chlorwasserstoff-Verbindung giebt mit Platinchlorid einen krystallinischen hellgelben Niederschlag von Triphenyläthylammonium-Platinchlorid: $C_{40} H_{20} N . Cl . Pt Cl_2$. Es löst sich in viel Wasser, es krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in glänzenden ziegelrothen regulären Krystallen, die bei nahe 100° C. dunkler werden. Mit wenig Wasser erhitzt, schmilzt das Salz und wird harzartig (Gössmann).

Zweifach-schwefligsaurer Kali-Cinnamylwasserstoff wird in der oben (S. 66) angegebenen Weise dargestellt; nach dem Auswaschen wird diese Verbindung aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt in schönen farblosen silberglänzenden Schuppen, die fast geruchlos sind. Sie lösen sich schon in kaltem Wasser, die Lösung zersetzt sich schnell beim Erwärmen oder auf Zusatz von verdünnten Säuren, indem sich Cinnamylaldehyd abscheidet und schweflige Säure entweicht. Die Krystalle sind wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich; sie zersetzen sich aber bei andauerndem Kochen; in Aether sind sie unlöslich, auch in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Alkali sind sie kaum löslich.

Brom und Jod lösen sich in der wässerigen Lösung von schwefligsaurem Cinnamylwasserstoff-Kali ohne sie zu färben, indem sich Jodmetall und Schwefelsäure bilden. Ein Ueberschuss von Jod bewirkt eine Zersetzung, indem sich eine schwach aromatisch riechende feste unter 100° C. schmelzende Verbindung bildet.

Wird das schwefligsaure Cinnamylwasserstoff-Kali in einer Glasröhre für sich erhitzt, so entweicht schweflige Säure, Wasserdampf und Cinnamylwasserstoff, der sich an der Luft schnell zu Zimmtsäure oxydirt.

Zweifach-schwefligsaurer Natron-Cinnamylwasserstoff. Wird unreiner Cinnamylwasserstoff (Zimmtöl) mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron von 27° B. geschüttelt, so bildet sich sogleich eine faserig krystallinische Verbindung beider. Wird diese

Masse sich selbst überlassen, so wird sie nach kurzer Zeit wieder flüssig, indem sich über der Salzlösung ein Oel abscheidet, welches nicht Cinnamylwasserstoff ist. Beim Verdampfen der wässerigen Flüssigkeit erhält man neben schwefelsaurem Natron krystallinische undurchsichtige Wärzchen, welche sich in siedendem Weingeist lösen und beim Erkalten in langen dünnen kugelförmig gruppirten Nadeln krystallisiren; diese Krystalle scheinen die Verbindung des reinen Cinnamylwasserstoffs zu sein.

Verwandlungen des Cinnamylwasserstoffs. 1) Durch Sauerstoff. Das Cinnamylhydrür färbt sich schnell gelb an der Luft und verharzt sich; in Berührung mit feuchtem Sauerstoff oxydirt es sich zu Zimmtsäure.

2) Durch Salpetersäure. In der Kälte verbindet es sich mit Salpetersäure zu salpetersaurem Cinnamylwasserstoff (s. oben); mit der Säure erhitzt wird es oxydirt, indem sich zuerst Benzoylwasserstoff oder bei fortgesetzter Einwirkung Benzoësäure und Nitrobenzoësäure bilden.

Chromsäure giebt beim Erhitzen damit Benzoësäure und Essigsäure.

3) Durch Chlorgas. Wird Cinnamylwasserstoff mit Chlorgas behandelt, so tritt Erwärmung ein, es entwickelt sich Salzsäure. Das Oel wird zuerst braun, dann wieder farblos und dünnflüssig. Dasselbe enthält dann verschiedene Producte, darunter ein flüchtiges Chlorür, welches mit Kalilösung gemischt augenblicklich und vollständig zu einem krystallinischen Brei erstarrt, wahrscheinlich zimmtsaurem Kali; dieser flüchtige Körper ist daher wahrscheinlich Cinnamylchlorür, $C_{18}\,H_7\,Cl\,O_2$, es gelang aber nicht, diesen Körper in grösserer Menge oder rein darzustellen (Dumas und Péligot).

Wird der Cinnamylwasserstoff wiederholt in Chlorgas destillirt, so erhält man Tetrachlorcinnamylwasserstoff, $C_{18}\,(H_3\,Cl_4)\,O_2\,H$, Chlorocinnose nach Laurent, welcher in langen weissen Nadeln sublimirt; er ist löslich in Alkohol, schmilzt bei gelinder Erwärmung und sublimirt ohne Zersetzung; auch wenn er in einem Strom trockenen Ammoniakgases destillirt wird, verändert er sich nicht, und ebenso lässt kochende concentrirte Schwefelsäure ihn unverändert (Dumas und Péligot).

4) Durch Phosphorperchlorid. Beim Zusammenbringen von unreinem Cinnamylwasserstoff (Zimmtöl) mit Phosphorchlorid findet eine heftige Einwirkung statt, in Folge welcher sich reichlich Salzsäure entwickelt, während eine zähe Masse zurückbleibt; beim Erhitzen desselben bläht sie sich auf und verkohlt, während nur wenig Flüssigkeit überdestillirt.

5) Durch Chlorkalk. Mit gelöstem Chlorkalk gekocht, wird das Cinnamylhydrür in Benzoësäure umgewandelt.

6) Durch Jod. Werden 64 Thle. Zimmtwasser bei 0° C. mit $^1/_{24}$ Thl. Jod und 1 Thl. Jodkalium zusammengebracht, so bildet sich, nach Apjohn[1]), eine Verbindung $(C_{18}\,H_8\,O_2)_6\,I_3 + KI)$, welche in bronzefarbigen metallglänzenden vierseitigen Prismen krystallisirt. Diese Verbindung kann aus Alkohol und Aether unverändert umkry-

[1]) Lond. and Edinb. phil. Magaz. Aug. 1838, p. 113; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII, S. 314. — In Gerhardt's Traité de chim. org. T. III, p. 381 ist die Zusammensetzung zu $C_{18}\,H_8\,O_2 \,.\, I_6 + KI$ angegeben; die in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII, S. 314 angegebene procentische Zusammensetzung (59,7 Oel, 28,1 Jod, 12,2 Jodkalium) entspricht der Formel $(C_{18}\,H_8\,O_2)_6 \,.\, I_3 + KI$.

stallisirt werden, durch Wasser wird sie gelöst unter Abscheiden öliger Tropfen; bei Gegenwart von überschüssigem Jodkalium löst sie sich unverändert. Die Krystalle schmelzen bei 27⁰ bis 28⁰C. zu einer braunen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit.

Wird das Zimmtwasser mit Jod und Jodkalium bei + 4⁰C. behandelt, so entsteht ein braunes Pulver, welches aber die gleiche Zusammensetzung wie die Krystalle haben und bei niederer Temperatur krystallinisch erstarren soll.

7) Durch Kali. Verdünnte Kalilauge oder Barytwasser lösen Cinnamylhydrür, auf Zusatz von verdünnten Säuren scheidet es sich wieder unverändert ab. Schmelzendes Kalkhydrat zersetzt das Hydrür unter Bildung von zimmtsaurem Kali und Entwickelung von Wasserstoff:

$$C_{12}H_8O_2 + KO.HO = KO.C_{14}H_7O_3 + 2H.$$

8) Durch Ammoniak. Ammoniakgas wird von Cinnamylhydrür absorbirt und verwandelt es unter Abscheidung von Wasser in Cinnhydramid = $C_{54}H_{24}N_2$ (s. d. Art.)

9) Durch Chlorwasserstoff. Der Cinnamylwasserstoff absorbirt reichlich Chlorwasserstoff, wobei er sich verdickt und grün färbt; es bildet sich hier $C_{18}H_8O_2 . HCl$. *Fe.*

Cinnhydramid, syn. Cinnamylhydramid.

Circularpolarisation, Kreispolarisation ist das eigenthümliche Vermögen mehrerer Körper, die Polarisationsebene polarisirter Strahlen, welche durch sie hindurchgehen, um einen Winkel zu drehen, welcher mit der Farbe, der Natur und der Dicke der durchlaufenen Schicht sich ändert.

Bringt man einen Körper, welcher die Eigenthümlichkeit der Kreispolarisation besitzt, zwischen den Polarisator und den Zerleger (*analyseur*) eines Polarisationsapparates (vergl. Art. Licht), so beobachtet man nun durch den letzteren folgende Erscheinungen: in allen Stellungen des Zerlegers erscheint der eingeschobene Körper farbig, und zwar ändern sich die Farben mit der Stellung des Analyseurs und mit der Dicke des eingeschobenen Körpers. In keiner Stellung des Zerlegers erscheint der eingeschobene Körper ganz farblos, hell oder dunkel.

Die Farbenveränderungen, welche man beobachtet, wenn der Zerleger gedreht wird, folgen in einer bestimmten Ordnung auf einander, nämlich in derjenigen der prismatischen Farben. Man hat Bergkrystallplatten senkrecht zur Krystallachse geschnitten, bei welchen man den Zerleger nach der rechten Seite hin, also in der Richtung von 0 nach 90⁰ hindrehen muss, damit Roth in Gelb, Gelb in Grün, Grün in Blau und Blau in Violett übergeht; bei anderen Bergkrystallplatten aber muss man den Zerlegungsspiegel in der entgegengesetzen Richtung drehen, damit die Farben in derselben Ordnung auf einander folgen. Man unterscheidet deshalb rechts- und linksdrehende Bergkrystallplatten und ebenso bei anderen Körpern rechts- und linksdrehende.

Um den Zusammenhang dieser brillanten Farbenerscheinungen zu übersehen, müssen wir statt des weissen Lichtes einfarbiges anwenden. Am einfachsten erreicht man diesen Zweck, wenn man durch ein gefärbtes Glas von möglichst homogener Farbe nach dem Zerleger sieht. Die Erscheinung, welche man alsdann beobachtet, ist wieder

ganz so einfach, wie vor dem Einlegen der Krystallplatte. Nehmen wir an, man hätte durch eine rothe Glasplatte gesehen, so wird man für zwei einander diametral gegenüberliegende Stellungen des Zerlegers das Gesichtsfeld ganz dunkel sehen, in zwei anderen um 90⁰ von diesen entfernten Stellungen aber ein Maximum von rothem Licht. Die Stellungen des Zerlegers für diese Maxima und Minima sind aber nicht mehr die, bei welchen diese ausgezeichneten Werthe ohne Quarzplatte eintreten, sondern andere, deren Lage von der Dicke der angewandten Platte abhängt.

Die eingelegte Platte sei Quarz, rechtsdrehend und 1 Millimeter dick, so findet man das Maximum des rothen Lichtes bei 19^0 und 199^0; das Gesichtsfeld erscheint aber dunkel bei 109^0 und 289^0. Durch die eingelegte Krystallplatte ist also die Polarisationsebene der vom Polarisator kommenden Strahlen um 19^0 nach der rechten Seite gedreht worden.

Für alle anderen Farben des Spectrums ist die Drehung der Polarisationsebene nach der rechten Seite hin durch dieselbe 1 Mm. dicke Quarzplatte noch grösser. Hätte man z. B. das vom schwarzen Spiegel reflectirte Licht durch ein grünes Glas untersucht, so würde man die Maxima der Intensität bei 28^0 und bei 208^0, die Minima aber bei 118^0 und 298^0 gefnden haben. Die Maxima und Minima der violetten Strahlen sind noch um 13^0 weiter nach der rechten gedreht als die grünen.

Die folgende Tabelle giebt nach Broch's Messungen den Drehungsbogen der verschiedenen einfachen Strahlen für eine senkrecht auf die Achse geschnittene, 1 Mm. dicke Bergkrystallplatte.

Frauenhofer'sche Linie.	Drehungsbogen.
B	15,30⁰
C	17,24
D	21,67
E	27,46
F	32,50
G	42,20

Nach Biot sind die Drehungsbogen für die mittleren Strahlen jeder Farbe, wie folgt:

Roth	19⁰	Blau	32⁰
Orange ...	21	Indigo	36
Gelb	23	Violett....	41
Grün	28		

Die hier angegebenen Zahlen beziehen sich nur auf eine Quarzplatte von der angegebenen Dicke. Die Drehung aber wächst in demselben Verhältniss wie die Dicke der Platte. Für eine 2 Mm. dicke Quarzplatte beträgt also die Drehung für rothe Strahlen 38^0, für violette 82^0 u. s. w.

Wenn man nun aber das Bild der Quarzplatte im Zerleger ohne Anwendung eines farbigen Glases betrachtet, so begreift man nach dem Vorhergehenden sehr wohl, dass es in allen Lagen des Zerlegers gefärbt erscheinen muss, und zwar sind die nun beobachteten Farben nicht mehr reine prismatische, sondern Mischfarben, deren Nüance davon abhängt, welche der prismatischen Farben für irgend eine Stellung des Zerlegers mit grösserer oder geringerer Intensität erscheinen. Ganz dunkel kann das Gesichtsfeld nicht mehr werden, denn wenn auch

eine Farbe im Minimum ihrer Intensität ist, so sind es doch die anderen nicht. Eben so wenig erscheint die Platte an irgend einer Stelle ganz farblos und hell.

Die angegebenen Data reichen vollkommen hin, um die Farbenerscheinungen schon im voraus zu bestimmen, welche man an einer Quarzplatte von gegebener Dicke beobachten wird. Wir wollen eine solche Bestimmung beispielsweise für eine 5 Mm. dicke Platte ausführen. Der Drehungsbogen für die einzelnen farbigen Strahlen ist leicht zu berechnen, die oben angegebenen Zahlen sind nur mit 5 zu multipliciren, und so ergeben sich die folgenden Werthe der Drehungsbogen:

Roth	95	Blau	160
Gelb	115	Violett . . .	205

Die Intensitätencurven der einzelnen Farben lassen sich auf die in der Fig. 1 gegebene Weise geben. Die Linie *ab* stellt die verschiedenen Drehungswinkel des Zerlegers dar, und die Länge der auf jedem Punkte von *ab* zu errichtenden Perpendikel bis zur krummen Linie giebt die Intensität des rothen Lichtes, wie man sie am Zerleger bei der betreffenden Drehung beobachtet, wenn eine 5 Mm. dicke Quarzplatte eingelegt ist. Diese Intensität ist ein Maximum bei 95° und 275°, sie ist Null bei 5° und 185°.

Fig. 1.

Auf der geraden Linie *cd*, welche ebenfalls die entwickelte Peripherie darstellt, ist die Intensitätencurve für die gelben Strahlen construirt, welche der für die rothen ganz gleich ist, mit dem einzigen Unterschiede jedoch, dass die Lage der Maxima und Minima verschoben ist. Eben so ist auf der Linie *ef* die Intensitätencurve für blaue, auf *gh* für violette Strahlen construirt, und zwar ist die Lage der Maxima und Minima durch die so eben berechnete Grösse der Drehungsbogen bestimmt. So ist z. B. für Violett ein Maximum bei 205°, das andere bei 25°.

Betrachtet man diese vier Intensitätencurven zusammen, so kann man sich daraus ein Urtheil über die zu beobachtenden Farbenerscheinungen bilden. Bei 0°, wenn also der Zerleger mit dem Polarisator parallel ist, sind Blau und Violett vorherrschend, Roth und Gelb sehr schwach. Wenn man nach der Rechten dreht, so nimmt der Einfluss, den Roth, Gelb, Grün und Blau ausüben, ab, während Violett noch zunimmt. Bald, bei 5°, erreicht Roth sein Minimum. Bei 25° ist Violett im Maximum, alle anderen Farben ziemlich weit von ihrem Maximum entfernt; bei 25° ist also eine sehr entschieden violette Färbung zu beobachten. Bei weiterer Drehung nimmt der Einfluss von Roth, aber auch der von Gelb stark zu, die violette Färbung wird also in eine rothe übergehen; bei 95° ist Roth am stärksten vorherrschend, aber doch schon bedeutend mit Gelb untermischt. Bei fernerem Drehen nimmt das Gelb noch mehr zu; nach dem Gelb wird Grün und bei 160° Blau vorherrschend. Von 180° an wiederholt sich dieselbe Reihe von Erscheinungen.

Die Farbenerscheinungen, welche die Kreispolarisation hervorbringt, haben also darin ihren Grund, dass der Zerleger, in welcher

Stellung er sich auch befinden mag, nicht alle prismatischen Farben in gleichem Verhältniss giebt, dass also, wenn eine Farbe auch vollständig reflectirt oder durchgelassen wird, die anderen weniger vollständig oder gar nicht durchgelassen werden. Nicht für alle Dicken der Bergkrystallplatten ist aber die Erscheinung der Farben gleich brillant; bei ganz dünnen und bei ganz dicken Platten sind kaum Spuren von Färbung wahrzunehmen. Die Ursache davon lässt sich leicht übersehen.

Man nehme eine Quarzplatte von 1/4 Mm. Dicke, so beträgt der Drehungsbogen für rothe Strahlen ungefähr 5°, für violette Strahlen 10°. Die Drehungsbogen für alle anderen farbigen Strahlen fallen also zwischen 5° und 10°, die Maxima aller Strahlen liegen also sehr nahe beisammen, und wenn die rothen Strahlen im Maximum ihrer Intensität sind, sind alle anderen ihrem Maximum so nahe, dass das Roth nicht merklich vorherrschen kann, die Platte wird also fast ganz weiss erscheinen. Eben so liegen alle Minima sehr nahe zusammen, nämlich zwischen 95° und 100°, hier also wird das Gesichtsfeld fast dunkel sein. Es ist klar, dass, je dünner die Platte wird, die Erscheinung sich immer mehr derjenigen nähert, welche man ohne die zwischengelegte Platte beobachtet.

Auch sehr dicke Platten erscheinen, wie schon bemerkt wurde, farblos, jedoch ist die an ihnen beobachtete Erscheinung wesentlich von derjenigen sehr dünner Platten verschieden. Wie wir oben gesehen haben, erscheint eine ganz dünne Platte im Zerlegungsspiegel fast ganz hell und farblos, wenn er bei 0° steht; wenn der Spiegel gedreht wird, nimmt die Helligkeit ab und erreicht etwas über 90° hinaus ihr Minimum; bei sehr dicken Platten beobachtet man aber durchaus keine Veränderung in der Intensität des Lichtes, wenn der obere Spiegel gedreht wird; in allen Stellungen dieses Spiegels erscheint die Platte stets gleich hell, allein immer weniger hell als eine ganz dünne Platte, wenn der Spiegel bei 0° oder 180° steht.

Auch dies lässt sich leicht erklären. Mit zunehmender Dicke der Platte wächst der Drehungsbogen für jede Farbe, mithin auch die Differenz zwischen dem Drehungsbogen je zweier Farben. Nach der oben angeführten Tabelle ist für eine Quarzplatte von 1 Mm. Dicke die Differenz zwischen dem Drehungsbogen der äussersten violetten und der äussersten rothen Strahlen 44,1 — 17,5 = 26,6. Für eine 2mal, 3mal so dicke Platte ist auch die Differenz zwischen dem Drehungsbogen der äussersten rothen und violetten Strahlen 2mal, 3mal so gross. Mit zunehmender Dicke kann aber auch diese Differenz bis auf 180° wachsen (es ist dies der Fall, wenn die Quarzplatte 6,76 Mm. dick ist, denn 6,76 × 26,6 = 180); wenn aber der Drehungsbogen zweier Farben um 180° verschieden ist, so fallen die Maxima und Minima beider Farben vollkommen zusammen; bei einer Quarzplatte, welche 6,76 Mm. dick ist, nimmt der Einfluss, welchen die rothen und die violetten Strahlen auf die Färbung ausüben, in gleichem Maasse ab und zu, wenn man den oberen Spiegel dreht. Der Drehungsbogen der Strahlen, welche ungefähr an der Grenze zwischen Blau und Grün liegen, ist das Mittel zwischen dem Drehungsbogen der rothen und der violetten Strahlen; in einer Platte von 6,76 Mm. Dicke also erscheinen die blaugrünen Strahlen im Maximum, wenn die rothen und die violetten im Minimum sind und umgekehrt. Für eine Quarzplatte, deren Dicke 2 × 6,76, also 13,52 Mm. beträgt, ist die Differenz der Drehungsbogen der rothen

und blaugrünen Strahlen 180°, eben so gross ist aber auch die Differenz der Drehungsbogen der blaugrünen und violetten Strahlen. An einer solchen Platte erscheint also Roth, Blaugrün und Violett gleichzeitig im Maximum, keine dieser drei Farben kann also entschieden vorherrschen. Bei einer Quarzplatte von 27 Mm. Dicke ist die Differenz der Drehungsbogen der äussersten rothen und mittleren gelben Strahlen 180°. Eben so gross ist für diese Platte die Differenz der gelben und blaugrünen Strahlen, der blaugrünen und indigofarbigen, der indigofarbigen und violetten. Roth, Gelb, Blaugrün, Indigo und Violett wirken also bei dieser Platte ganz gleichmässig zur Färbung mit. Wenn diese Farben im Maximum sind, so geben sie zusammen eine Farbe, die nur wenig von Weiss unterschieden ist; sind sie aber im Minimum, so herrschen Orange, Grün, Blau und die Strahlen zwischen Indigo und Violett vor, und auch diese geben zusammen fast Weiss; schon bei dieser Platte kann man also kaum eine Veränderung im Teint der Platte wahrnehmen, wenn man den oberen Spiegel dreht, und begreiflicherweise nähert sich die Farbe der Platte noch mehr dem reinen farblosen Weiss, wenn die Dicke noch mehr zunimmt.

Die Erscheinungen, welche man an einer linksdrehenden Quarzplatte beobachtet, unterscheiden sich von denen einer gleich dicken rechtsdrehenden Quarzplatte dadurch, dass man von 0° nach der linken Seite hin, also von 0° über 270° nach 180° den Zerlegungsspiegel drehen muss, um die Farbenerscheinungen in derselben Ordnung zu sehen, als ob man bei der rechtsdrehenden von 0° über 90° nach 180° hin gedreht hätte.

Ob ein Quarz rechts- oder linksdrehend sei, erkennt man auch an seiner Krystallform; er ist optisch rechtsdrehend, wenn, in verticaler Stellung der Krystallachse, eine der oberen Flächen des Grundrhomboëders gerade vor den Beobachter gestellt, die angrenzende hemiëdrische Rhombenfläche rechts erscheint; liegt diese links, so ist er linksdrehend.

Die Circularpolarisation des Quarzes fand Arago schon 1811. Von da war Quarz der einzige feste Körper, an welchem diese Drehung der Polarisationsebene beobachtet wurde, bis Marbach im Jahre 1854 und später an mehreren Krystallen des tesseralen Systems diese Drehung ebenfalls fand. Diese sind folgende, für welche die beigegebenen Zahlen die Drehung der Polarisationsebene für eine Schicht von 1 Mm. Dicke und für gelbes Licht geben: chlorsaures Natron 3,6°, bromsaures Natron 2,8°, essigsaures Uranoxyd-Natron 1,8° und Natriumsulfantimoniat ($3\,NaS\,.\,SbS_5 + 18\,HO$) 2,7°. Alle diese Körper krystallisiren mit hemiëdrischen Flächen. Descloizeaux hat seitdem gefunden, dass auch den Krystallen des Zinnobers und des schwefelsauren Chinins eine solche Drehung zukommt, welch letzter Körper bis jetzt der einzige ist, welcher krystallisirt und in Auflösung diese Erscheinung zeigt. Beim Zinnober ist die Drehung etwa 15mal so stark als beim Quarz; bei dem krystallisirten schwefelsauren Chinin entspricht eine Platte von 1,52 Mm. Dicke einer Quarzplatte von 1 Mm. Dicke.

Auch mehrere Flüssigkeiten zeigen eine Drehung der Polarisationsebene beim Durchgange polarisirten Lichtes durch sie. Man gebraucht zur Untersuchung dieser Drehung Röhren, welche an beiden Seiten mit ebenen Glasplatten verschlossen werden, und welche man, nachdem

sie mit der zu untersuchenden Flüssigkeit in einen Polarisationsapparat gebracht, in welchem das linear polarisirte Licht durch die Flüssigkeit geleitet wird und von hier auf den Zerleger trifft, der gewöhnlich ein Nicol'sches Prisma ist. Da die Drehung oft nur schwach ist, so sind die oben beschriebenen Farbenerscheinungen nur schwach, wenn man nicht sehr lange Röhren anwenden will oder kann. Man benutzt deshalb noch einige Hülfsmittel, die Drehung der Polarisationsebene deutlicher hervortreten zu lassen. Dahin gehört eine gehärtete Glasplatte, welche man zwischen den Polarisator und die Röhre mit der Flüssigkeit bringt. Bei gekreuztem Polarisator und Zerleger sieht man in dieser Platte ohne die Röhre mit der Flüssigkeit ein schwarzes Kreuz. Bringt man die Röhre mit der Flüssigkeit ein, so ist die Mitte des Gesichtsfeldes gefärbt, und nun dreht man den Zerleger, bis sich das Kreuz wieder herstellt, was bei nicht stark drehenden Flüssigkeiten gelingt, während sehr stark drehende wegen der hierbei eintretenden verschiedenen Drehung für die verschiedenen Farben kein schwarzes Kreuz mehr geben. Hier kann man sich gefärbter Gläser bedienen, welche man unmittelbar vor das Auge hält, wobei man z. B. bei einem rothen Glase ein schwarzes Kreuz auf rothem Grunde erhält. Der Winkel, um welchen man hierbei den Zerleger drehen musste, giebt den Winkel an, um welchen die Polarisationsebene durch die Flüssigkeit gedreht wurde, und zwar ohne Anwendung eines gefärbten Glases für die intensivsten, gelben Strahlen, bei Anwendung eines gefärbten Glases aber für die Farbe des Glases, in obigem Beispiele also für rothes Licht. Genauere Resultate erhält man durch Anwendung von homogenem Lichte.

Statt der gehärteten Glasplatte kann man auch eine Platte anwenden, die aus zwei senkrecht zur Achse geschliffenen Quarzplatten besteht, von denen die eine die Polarisationsebene rechts, die andere aber links dreht, und welche so neben einander gestellt sind, dass ihre Verbindungslinie das Gesichtsfeld halbirt, worüber man den Artikel Licht 1ste Aufl. Bd. IV, S. 892 nachsehen kann. Dieser Artikel giebt auch die Sätze, die über die Circularpolarisation aufgefunden wurden, weshalb hier auf ihn verwiesen werden kann, wobei nur noch bemerkt werden soll, dass der Satz, die Drehung ist dem Quadrate der Wellenlänge umgekehrt proportional, sich nicht bestätigt hat, und dass das specifische Rotationsvermögen (moleculares Drehungsvermögen) durch $[\alpha]_g$ angegeben, sich auf gelbes Licht bezieht, und dass dasselbe auch unter $[\alpha]$ ohne Index zu verstehen ist, während z. B. $[\alpha]_r$ das specifische Drehvermögen für rothes Licht angiebt. Diese Zahlen werden gefunden, indem man bei einer Flüssigkeitssäule von der Länge l, der Dichte δ, in welcher in der Gewichtseinheit ε Gewichtsantheile der optisch wirksamen Substanz neben optisch unwirksamer enthalten sind, die Drehung α Grade der Polarisationsebene beobachtet, und daraus $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \delta \varepsilon}$ berechnet. Dabei nehmen die Chemiker gewöhnlich die Länge 100 Mm. als Einheit, so dass obige Zahl noch mit 100 zu multipliciren ist, wenn l in Millimetern gemessen ist. Mit der obigen Formel stimmt die von Berthelot gegebene überein: $[\alpha] = \frac{\alpha V}{l p}$, in welcher p das Gewicht der activen Substanz in Grammen bedeutet, das in V Cubikcentimetern der Flüssigkeit gelöst ist; l ist die Länge der

Röhre, 100 Mm. als Einheit angenommen, also bei einer mit Flüssigkeit gefüllten Röhre von 200 Mm. Länge gleich 2. Dass das so bestimmte Drehvermögen beim Rohrzucker in verschieden concentrirten Lösungen constant sei, hat in neuester Zeit Arndtsen entgegen einer Behauptung von Biot [1]) bestätigt. Dagegen findet er, wie Biot, dass das Drehungsvermögen des in Alkohol gelösten Camphors mit der Concentration regelmässig abnimmt. *(J. M.) Hz.*

Circulation. Früher schon waren verschiedene Apparate im Gebrauch, um beim Ausziehen von Substanzen mit flüchtigen Flüssigkeiten, diese innerhalb des Apparats wieder erst zu verdampfen, dann zu condensiren, um sie von neuem anzuwenden. Ein besonderer Apparat der Art war der Pelikan, ein Kolben mit tubulirtem Helm aus einem Stück bestehend, wo die in dem Helm condensirte Flüssigkeit durch eine oder zwei Röhren sogleich in den Kolben zurückfliesst. Lavoisier bediente sich eines solchen Pelikans, um zu zeigen, dass Wasser durch fortgesetzte Destillation sich nicht in Erde verwandle. Ein anderer Apparat der Art waren die Circulirgefässe (*vasa circulatoria, vaisseaux de rencontre*), deren eines dem andern als Stöpsel diente. Die Aetherextractionsapparate von Mohr [2]) und von Payen [3]) gehören hierher. *Fe.*

Circulirherd s. unter **Kochsalz** (Bd. IV, S. 424).

Cissampelin, syn. **Pelosin** (s. Bd. VI, S. 134).

Cissotannsäure nennt Wittstein [4]) den rothen Farbstoff, der sich im Herbst in den Blättern der sogenannten wilden Rebe (*Vitis hederacea* Ehrh.) findet, nach ihm im wasserfreien Zustande $C_{20}H_{12}O_6$. Dieser Körper ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt, er ist, nach Wittstein, ein unmittelbares Zersetzungsproduct des Chlorophylls, dessen Stickstoff hierbei in Ammoniak übergeht, das zum Theil an die Cissotannsäure, zum Theil an die freie Weinsäure der Blätter geht.

Zur Darstellung der Cissotannsäure erhitzt man das alkoholische Extract der Blätter mit Wasser, filtrirt die wässerige Lösung von dem Harz, dampft das Filtrat ein, behandelt das dunkel kermesblaue Extract mit kaltem Wasser und fällt mit Bleizucker; der grüne Niederschlag ist das Bleisalz.

Der bei der Lösung des wässerigen Exstracts in Wasser bleibende unlösliche Rückstand ist, nach Wittstein, ein durch Umänderung der Cissotannsäure entstandenes Product, von der Zusammensetzung $C_{52}H_{28}O_{25}$. *Fe.*

Citracartsäure nannte Baup (s. S. 83) das Zersetzungsproduct von Salpetersäure auf Citraconsäure, d. i. Mesaconsäure von Gottlieb (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. V, S. 197).

Citraconaminsäure s. unter **Citraconimid.**

Citraconanil s. 2. Aufl. Bd. I, S. 1078.

Citraconanilsäure 2. Aufl. Bd. I, S. 1104.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. CV, S. 312. — [2]) Pharm. Technik, 2. Aufl., Braunschweig 1853, S. 126. — [3]) Payen's Gewerbschemie, S. 591. — [4]) Vierteljahrsch. Bd. II, S. 161; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 564.

Citraconimid. Das Imid der Citraconsäure, von Gottlieb[1]) entdeckt. Formel: $NH.C_{10}H_4O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N$. Es bildet sich beim Erhitzen von saurem citraconsauren Ammoniak, welches dabei in Citraconimid sich verwandelt unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser:

$$\underbrace{NH_4O.HO.C_{10}H_4O_6}_{\text{Saures citraconsaures Ammoniak}} = 4HO + \underbrace{NH.C_{10}H_4O_4}_{\text{Citraconimid.}}$$

Bei der Destillation von reinem citraconsauren Ammoniak ist das Imid aus dem sauren Rückstand schwieriger rein darzustellen; es ist besser, eine Auflösung der Citraconsäure in einem Ueberschuss von Ammoniak aufzulösen, diese Lösung abzudampfen und das zurückbleibende Gemenge von neutralem und saurem citraconsauren Ammoniak in einer Retorte zu destilliren. Es geht hier zuerst wässeriges Ammoniak über, bei etwa 280° C. bläht sich die gelblich gewordene Flüssigkeit auf, die jetzt kein Wasser mehr abgiebt und zu einer blasigen bernsteingelben Masse von muscheligem Bruch, dem Citraconimid, erstarrt; beim stärkeren Erhitzen schmilzt sie, aber zersetzt sich dann auch unter Schwärzung. Das Citraconimid ist geruchlos, zähe und schwer pulverisirbar, und giebt ein weisses Pulver, welches sehr hygroskopisch ist, das aufgenommene Wasser aber erst bei 180° C. wieder vollständig verliert. Bei dieser Temperatur backt es dann zusammen, ohne aber zu schmelzen. Das Citraconimid ist in kaltem Wasser uulöslich, damit gekocht, löst es sich zum Theil, während der nicht gelöste Ueberschuss des Imids zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt; der gelöste Theil scheidet sich beim Erkalten in kleinen Tröpfchen ab, die später erst erstarren. In Weingeist löst es sich unter ähnlichen Erscheinungen wie in Wasser, Beim Kochen mit Ammoniak löst sich das Citraconimid auf, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden; es bildet sich hier, wahrscheinlich unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser, Citraconaminsäure ($HO.NH_2.C_{10}H_4O_5$?), die sich mit dem Ammoniak verbindet. Diese Säure $C_{10}H_7NO_6$(?), im freien Zustande $HO.NH_2.C_{10}H_4O_5$ oder $\left.\begin{matrix}NH_2.C_{10}H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ selbst oder ihre Salze rein abzuscheiden, ist noch nicht gelungen, da, wie es scheint, weder die Säure noch die Salze krystallisiren, und ihnen deshalb noch unzersetztes Citraconimid beigemengt bleibt.

Der citraconaminsaure Baryt ist ein gelbes in Wasser lösliches Salz, er wird durch Alkohol in gelblichen Flocken gefällt, das feuchte Salz schmilzt bei gelinder Wärme, das trockene Salz noch nicht bei 100° C.

Das citraconaminsaure Blei- und Silberoxyd sind gelb; im feuchten Zustande haben sie Pflasterconsistenz und schmelzen leicht beim Erwärmen, trocken sind sie unschmelzbar.

Als Citraconimid, in welchem Wasserstoff durch Phenyl ersetzt ist, hat man das Citraconanil zu betrachten, analog ist Citraconanilsäure eine Phenylcitraconaminsäure. *Fe.*

Citraconsäure[2]), Citrakonsäure, Citribinsäure, Brenzcitronsäure, Pyrocitronsäure von Lassaigne, Paraita-

---

[1]) Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 274; Pharm. Centralbl. 1851, S. 354; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 395.

[2]) Literatur: Lassaigne, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXI, p. 100,

konsäure, Citribicsäure von Baup. Eine zweibasische organische Brenzsäure. Formel: $C_{10}H_6O_8 = 2HO . C_{10}H_4O_6$ oder $\left.\begin{matrix} C_{10}H_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$. Die Citraconsäure ist (1822) zuerst vor Lassaigne dargestellt, dann von Dumas und Liebig, und namentlich von Baup und Crasso genauer untersucht. Sie ist ein Zersetzungsproduct der Citronsäure, unmittelbar zunächst wohl der Aconitsäure oder Itaconsäure, entsteht aber auch bei der trockenen Destillation von Milchsäure (Engelhardt):

$$\underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure}} = \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Citracons.-Anhydrid}} + 2HO + C_2O_4$$

$$\underbrace{C_{10}H_6O_8}_{\text{Itaconsäure}} = \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Citracons.-Anhydrid}} + 2HO$$

Die Citraconsäure ist isomer mit Itaconsäure und Mesaconsäure, vielleicht mit der Lipylsäure.

Man erhält die Citraconsäure aus den Producten der Destillation von Citronsäure, indem man die von der Destillation der Itaconsäure herrührenden Mutterlaugen nach dem Abdämpfen zur Syrupsdicke in einer Retorte destillirt, wobei zuerst Wasser, dann ein milchiges Gemenge von Wasser mit Citraconsäureanhydrid, zuletzt das reine Anhydrid als eine schwere klare ölige Flüssigkeit übergeht. Auch das bei der trockenen Destillation der Citronsäure erhaltene ölige Destillat giebt durch Rectification das Citraconsäure-Anhydrid, welches man der Luft aussetzt, wobei es sich durch Wasseranziehung in krystallisirtes Citraconsäurehydrat verwandelt, man presst die Krystalle zwischen Papier und trocknet sie dann bei 50°C.

Die Citraconsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen monoklinometrischen Säulen oder in Nadeln, sie sind geruchlos und zeigen einen sauren schwach bitterlichen Geschmack. Die Säure zerfliesst an der Luft, sie löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, die concentrirte Lösung ist dickflüssig; die Säure löst sich leicht in Weingeist und Aether.

Die krystallisirte Säure schmilzt bei 80°C., verflüchtigt sich schon bei niedrigerer Temperatur, längere Zeit auf 100°C. erhitzt, geht sie in die isomere Itaconsäure über, doch gelingt diese Umwandlung vollständig nur bei kleinen Quantitäten. In einer Retorte über den Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie und giebt Wasser, das zuerst destillirt und dann kommt wasserfreie Citraconsäure (Gottlieb und Robiquet).

Das Citraconsäure-Anhydrid, $C_{10}H_4O_6$, ist leicht flüssig, etwas gelblich, zeigt einen schwach sauren Geruch und ätzend sauren herben Geschmack, von 1,247 specif. Gewicht bei 14°C. Es sinkt in Wasser zu Boden, löst sich aber nach und nach darin, besonders in der Wärme, indem sich Hydrat bildet. Die wasserfreie Citraconsäure absorbirt trockenes Ammoniakgas in grosser Menge unter Erhitzung, es bildet sich eine gelbe zähe Masse, (Citraconimid, s. d. Art.), die beim Erkalten hart wird, an der Luft zerfliesst, sich leicht in Wasser und Al-

— Dumas, ibid. T. LII, p. 295; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. VIII, S. 17. — Robiquet, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXV, p. 78. — Liebig, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 119 u. 156. — Crasso, ebendas. Bd. XXXIV, S. 68. — Engelhardt, ebendas. Bd. LXX, S. 246. — Gottlieb, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 265; Pharm. Centralbl. 1851, S. 353.

kohol löst; die wässerige Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle von saurem citraconsauren Ammoniumoxyd.

Von den Verwandlungen der Citraconsäure sind nur wenige untersucht.

1) Durch Brom. Die Einwirkung desselben auf freie Citraconsäure ist noch nicht untersucht; seine Einwirkung bei Gegenwart von Basen ist von Cahours[1]) untersucht, es bilden sich, nach ihm, verschiedene Producte, je nach der Menge der Base, ob neutrales oder saures Salz angewendet wurde.

a) Wird Brom tropfenweise zu einer neutralen Lösung von 1 Thl. citraconsaurem Kali in $1^1/_2$ Thl. Wasser gesetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, es entwickelt sich Kohlensäure, die Lösung wird trübe und ein ölartiger Körper scheidet sich nach und nach ab. Dieser wird mit Wasser gewaschen und sodann in verdünnter Kalilauge gelöst; dabei löst er sich grösstentheils auf und es bleibt nur eine geringe Menge einer bernsteingelben Flüssigkeit zurück, deren Zusammensetzung nahezu die Formel giebt: $C_6 H_3 Br_3 O_2$ (Tribromsinaldid nach Gmelin, der Formel nach dreifach-gebromtes Aceton, $C_6 H_6 O_2$); sie ist ziemlich flüssig, riecht aromatisch, hat ein ziemlich hohes specifisches Gewicht, ist nicht in Wasser und in alkalischer Flüssigkeit, leicht aber in Alkohol und Aether löslich. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich; es bildet sich unter anderem Bromwasserstoff, und ein kohliger Rückstand bleibt. Mit Basen oder mit Säuren lässt sie sich nicht verbinden.

Wird die von dem ursprünglichen ölartigen Körper erhaltene alkalische Lösung mit Säure versetzt, so scheidet sich bald ein ölartiger bald ein butterartiger später fest werdender Körper aus; beide haben ganz gleiche Zusammensetzung und unterscheiden sich nur durch den Aggregatzustand, so wie durch die grössere Löslichkeit des festen Körpers.

Der aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Körper ist eine Säure, die Bromotriconsäure, $HO.C_8H_5Br_2O_3$; der Zusammensetzung nach eine Bibrombuttersäure, vielleicht nur eine mit ihr isomere Säure; wenigstens konnte bis jetzt aus der Buttersäure durch Einwirkung von Brom eine ähnliche Verbindung nicht erhalten werden; auch die Versuche aus Bromotriconsäure Buttersäure darzustellen (s. unten) sind noch ohne Resultat geblieben.

Scheidet sich bei der Zersetzung des bromotriconsauren Kalis die Säure als eine Flüssigkeit ab, so wird sie mit Wasser gewaschen, so lange das Waschwasser mit salpetersaurem Silberoxyd einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag giebt, und das Oel dann über Schwefelsäure getrocknet.

Dasselbe ist bernsteingelb, es bleibt oft flüssig, zuweilen erstarrt es jedoch auch krystallinisch ohne nachweisbare Ursache. Es hat einen eigenthümlichen in der Kälte schwachen, beim Erwärmen heftigen Geruch, ist schwerer als Wasser, löst sich wenig darin, aber in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Es zersetzt sich beim Erhitzen

[1]) Dieselben Producte, wie aus citraconsaurem Kali, entstehen aus itaconsaurem Kali bei der Einwirkung von Brom. — Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 495; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 353; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 68; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1848, S. 502.

unter Bildung von Bromwasserstoff und Zurücklassung eines kohligen Rückstandes.

Mässig concentrirte Salpetersäure greift die Bromotriconsäure nicht an; beim Kochen damit entwickeln sich rothe Dämpfe, ein Theil des Oels verdampft unzersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Bromotriconsäure in gelinder Wärme; bei Zusatz von Wasser fällt ein Theil des Oels, der grössere Theil desselben bleibt in der Lösung. Von concentrirter Kalilösung wird es unter starker Erhitzung gelöst und dabei zersetzt, so dass selbst aus der concentrirten Lösung bei Zusatz von Säure sich nichts mehr abscheidet.

Die Bromotriconsäure verbindet sich mit Basen, auch mit Aethyloxyd.

Bromotriconsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_8 H_5 Br_2 O_3$. Salzsäuregas wird bei 70 bis 80°C. durch eine Lösung der Säure in starkem Alkohol geleitet, so lange das Gas absorbirt wird, das Product mit Wasser zersetzt, und das sich abscheidende Oel zuerst mit Wasser unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron, dann mit reinem Wasser gewaschen, zuletzt über Schwefelsäure getrocknet.

Der Aether ist farblos, schwerer als Wasser, sein Geruch ist schwach, beim Erwärmen wird er stark und zu Thränen reizend, sein Geschmack ist scharf, dem des Rettigs ähnlich. Der Aether löst sich ein wenig in Wasser, leicht in Alkohol; bei der Destillation zerlegt er sich zum Theil und es bleibt ein kohliger Rückstand.

Bromotriconsaures Ammoniumoxyd, saures: $NH_4 O . C_8 H_5 Br_2 O_3 + HO . C_8 H_5 Br_2 O_3 + HO$. Die Lösung der Säure in Ammoniak giebt beim Verdampfen ein saures Salz, welches in gelblich weissen sich fettig anfühlenden Schuppen krystallisirt; es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Bromotriconsaures Silberoxd: $AgO . C_8 H_5 Br_2 O_3$. Dieses Salz wird erhalten durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Der weisse käsige Niederschlag löst sich in kaltem Wasser etwas auf; beim Stehen unter Wasser wird er pechartig, im Vacuum schnell getrocknet und zerrieben, bildet er ein weisses Pulver.

Die feste Bromotriconsäure, von derselben Zusammensetzung wie die flüssige, $HO . C_8 H_5 Br_2 O_3$, scheidet sich zuweilen sogleich ab, wenn aus der alkalischen Lösung des rohen Oels die Säure mit Salpetersäure abgeschieden ist; sie entsteht zuweilen beim längeren Aufbewahren der flüssigen Säure. Die aus der alkalischen Lösung gefällte Säure wird mit sehr wenig Wasser abgewaschen, der Rückstand getrocknet und in Aether gelöst, aus welcher Lösung die Bromotriconsäure beim freiwilligen Verdampfen in langen weissen seideartigen Nadeln krystallisirt. Die Säure löst sich leicht in Wasser, besonders in der Wärme, auch Alkohol und Aether lösen sie leicht; sie schmilzt bei niederer Temperatur; bei vorsichtiger Destillation wird sie fast ganz verflüchtigt, es bleibt nur ein wenig eines kohligen Rückstandes. Mit concentrirter Kalilösung erhitzt, zersetzt sie sich wie die flüssige Säure. Die feste Bromotriconsäure bildet auch mit den Alkalien leicht lösliche krystallisirbare, mit Blei und Silberoxyd schwer lösliche Salze. Diese sind bis jetzt nicht weiter untersucht.

Wird die Einwirkung des Broms auf das neutrale citraconsaure Kali unterbrochen, sobald sich einige Tropfen der ölartigen Flüssigkeit

abscheiden, wird die Flüssigkeit dann abgedampft und der in Alkohol lösliche Theil des Kalisalzes mit Wasser und Schwefelsäure destillirt, so bemerkt man wohl den Geruch nach flüchtigen fetten Säuren, er ist aber doch verschieden von dem der Buttersäure.

Oder wird die Bromotriconsäure, um das Brom gegen Wasserstoff auszutauschen, mit Kaliumamalgam behandelt, so bildet sich Bromkalium und ein in Alkohol lösliches Kalisalz, dessen Säure krystallisirbar ist und den Geruch der flüchtigen fetten Säuren, aber nicht den der Buttersäure besitzt.

b) Wird citraconsaures Kali mit überschüssigem Kali versetzt und dann Brom hinzugebracht, so entsteht eine ähnliche Reaction wie bei der neutralen Lösung, es entwickelt sich Kohlensäure und es scheidet sich ein Oel ab, welches sich grösstentheils in verdünnter Kalilauge löst, während ein anderes Oel wie bei der neutralen Lösung zurückbleibt. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren die Bromitonsäure, $HO . C_6 H_3 Br_2 O_3$, in weissen Flocken; diese werden mit sehr wenig Wasser abgewaschen, im Vacuum getrocknet und aus Aether krystallisirt. Die Bromitonsäure unterscheidet sich von der Bromotriconsäure dadurch, dass sie $C_2 H_2$ weniger enthält; sie verhält sich ihrer Zusammensetzung nach zur Propionsäure wie die Bromotriconsäure zur Buttersäure. Die Bromitonsäure krystallisirt in langen farblosen Nadeln löst sich ziemlich leicht in Wasser, und in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Sie verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unverändert; zeigt gegen Salpetersäure und Schwefelsäure und gegen starke alkalische Lösung ein gleiches Verhalten wie die Bromotriconsäure. Salze der Bromitonsäure sind noch nicht dargestellt (Cahours).

2) Durch Phosphorperchlorid. Wasserfreie Citraconsäure mit Phosphorchlorid behandelt, giebt Citraconylchlorid. $C_{10} H_4 O_4 . Cl_2$. Giesst man die flüssige wasserfreie Citraconsäure auf Phosphorperchlorid, so findet eine heftige Einwirkung statt, bei der Destillation geht zuerst Phosphoroxychlorid, gegen 175° C. unreines Citraconylchlorid über. Man rectificirt das zwischen 175° und 190° C. Uebergehende wiederholt über Phosphorchlorid, um das noch beigemengte Anhydrid der Citraconsäure zu zerstören. Das Chlorid ist eine ölige das Licht stark brechende Flüssigkeit, deren Geruch an den von feuchtem Stroh erinnert, es raucht an der Luft, hat 1,4 specif. Gewicht bei 15° C., siedet bei 175° C., zersetzt sich dabei aber theilweise unter Zurücklassung von Kohle. Das Chlorid wird durch Wasser leicht zersetzt, mit Alkohol giebt es Citraconsäureäther, mit Anilin die entsprechenden Anilide (Gerhardt und Chiozza).

3) Durch Salpetersäure[1]) entstehen bei Einwirkung auf Citraconsäure sehr verschiedene Producte, je nach der Concentration der Salpetersäure.

a) Wird die Citraconsäure mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, so findet eine sehr heftige Einwirkung und stürmische Gasentwickelung statt; es bildet sich neben anderen Producten ein Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; mit Wasser gekocht, zeigt sich der Geruch nach Münzkraut und die Flüssigkeit nimmt einen süsslichen Geschmack an. Die mit Wasser ausgekochte Masse ist ein Gemenge von zwei Ni-

[1]) Compt. rend. T. XXXVI, p. 1050; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 290.

troverbindungen, die verschieden löslich in Alkohol sind und dadurch getrennt werden können.

Die leichter lösliche Eulyt-Substanz (nach Baup) krystallisirt in weissen gestreiften seideartig glänzenden Prismen; sie ist schwer löslich in Wasser, bei 10°C. löst sie sich in 170 Thln. 88grädigem Alkohol, bei Siedhitze ist sie viel leichter löslich. Diese Substanz schmilzt schon auf siedendem Wasser; die Masse bleibt zuweilen nach dem Erkalten flüssig, erstarrt dann aber sogleich beim Berühren. Für sich vorsichtig geschmolzen, erstarrt der Körper nach dem Erkalten blättrig-krystallinisch; bei höherer Temperatur verflüchtigt er sich unter Verbreitung eines amyrinähnlichen Geruchs. Angezündet brennt er mit Flamme, in einer Röhre erhitzt entwickeln sich rothe Dämpfe; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich in der Wärme auf, beim Erkalten krystallisirt er grösstentheils heraus.

Die schwerer lösliche Substanz, Dyslit-Substanz nach Baup, krystallisirt in feinen Nadeln. Sie ist so gut wie unlöslich in Wasser, bei 10°C. löst sie sich in 1500 Thln. 97procentigem oder 2200 Thln. 88procentigem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und in Aether. Sie schmilzt nicht im Wasser, für sich geschmolzen erstarrt sie nach dem Erkalten zu glänzenden Prismen; sie verflüchtigt sich vollständig und sublimirt in kleinen glänzenden Krystallen, wobei sich ein eigenthümlicher Geruch nach Münze und Cumin verbreitet (Baup[1]).

b) Bei der Einwirkung einer verdünnten Salpetersäure auf Citraconsäure ist die Reaction auch bei der Siedhitze nicht stürmisch; es bildet sich hierbei eine neue Säure, die Mesaconsäure (von Gottlieb) oder Citracartsäure (von Baup), daneben Oxalsäure und eine gelbe der Mesaconsäure hartnäckig anhängende Nitroverbindung, vielleicht ein Substitutionsproduct der Citraconsäure (Gottlieb) s. Mesaconsäure 1ste Aufl. Bd. V, S. 197.

4) Durch Schwefelsäurehydrat wird die Citraconsäure beim Erwärmen sogleich zerlegt, es entwickelt sich Kohlenoxyd, dann schwärzt sich die Masse und es entweicht schweflige Säure. Wird die Masse darauf mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Blei gesättigt, so bildet sich beim Abdampfen ein als krystallinisches Pulver sich abscheidendes Salz, welches einen zusammenziehenden und sauren sehr widerlichen Geschmack zeigt, in Alkohol unlöslich ist, in verdünnter Salpetersäure sich aber leicht löst.

5) Durch Ammoniak. Die Citraconsäure mit Ammoniak erhitzt, zerlegt sich leicht unter Bildung von Citraconimid (s. d. S. 78) und Wasser.

6) Durch Anilin. Mit Anilin findet eine analoge Zersetzung wie mit Ammoniak statt, es scheidet sich Wasser ab und es entsteht Citraconanil (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1078).

7) Durch Jodanilin. Citraconsäure wird durch Einwirkung von Jodanilin ähnlich zerlegt, wie durch Anilin, es entsteht Wasser und Citraconjodanil (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1079. *Fe.*

Citraconsaure Salze, Pyrocitronsaure oder Citribicsaure Salze. Die Citraconsäure ist zweibasisch, das Verhalten

[1]) Baup, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXIII, p. 192; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 96; Pharm. Centralbl. 1852, S. 49; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 404.

der Säure gegen Anilin, die Bildung von sauren Baryt-, Blei- und Silbersalzen lässt nicht wohl daran zweifeln (Gottlieb). Sie bildet neutrale Salze: $2RO . C_{10}H_4O_6 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_4O_4 \\ R_2 \end{matrix}\right\} O_4$ und saure Salze: $RO . HO . C_{10}H_4O_6 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_4O_4 \\ H.R \end{matrix}\right\} O_4$. Die citraconsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die neutralen Salze werden durch Baryt-, Blei- und Silbersalze gefällt; die sauren citraconsauren Salze sind meistens, namentlich in heissem Wasser, löslich. Die citraconsauren Salze sind isomer mit den itaconsauren, sie sind von Crasso und von Gottlieb hauptsächlich untersucht. Sie werden durch Brom zersetzt (s. oben S. 82).

Citraconsaures Aethyloxyd: $2C_4H_5O . C_{10}H_4O_6 = C_{18}H_{14}O_8$. Man destillirt ein Gemenge von Weingeist mit Citraconsäure und Alkohol unter wiederholter Cohobation, oder behandelt die Weingeistlösung mit Salzsäuregas (Malaguti). Auch kann man Citronsäure mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzen, so weit, dass die Citronsäure zersetzt wird (Marchand).

Der wie gewöhnlich durch Waschen mit alkalischem und zuletzt mit reinem Wasser und Trocknen über Chlorcalcium gereinigte Aether ist, nach Malaguti, eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,040 specif. Gewicht bei 18°C., nach Crasso von 1,05 bei 15°C.; er riecht angenehm gewürzhaft, wie *Calamus aromaticus*, schmeckt durchdringend bitter, ist neutral, löst sich kaum merklich in Wasser, aber in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Der Citraconäther siedet bei 225°C. nach Malaguti, 227°C. nach Crasso; beim Sieden zersetzt sich ein kleiner Theil des Aethers, die grösste Menge geht unzersetzt über. Längere Zeit mit Wasser in Berührung zersetzt er sich, leicht bei Einwirkung der Alkalien, Ammoniak scheint ohne Wirkung zu sein.

Citraconsaures Ammoniumoxyd, saures, $NH_4O . HO . C_{10}H_4O_6$, krystallisirt aus einer sauren Lösung der Säure in Ammoniak beim Verdampfen in glänzenden Blättchen.

Das citraconsaure Anilin, welches für sich noch nicht bekannt ist, verwandelt sich leicht, unter Verlust von Wasser, in das entsprechende Imid, das Citraconanil (s. d. Art.), welches durch Aufnahme von Wasser in Citraconanilsäure (s. d. Art.) und dann in Citraconsäure und in Anilin übergeht.

Das citraconsaure Jodanilin bildet beim Erhitzen auch ein Anil, das Citraconjodanil (s. d. Bd. I, S. 1079).

Das citraconsaure Aethylanilin scheint sich dagegen weder beim Kochen in wässeriger Lösung, noch beim Erhitzen bis zum Schmelzen zu verändern; der Rückstand hat noch alle Eigenschaften eines citraconsauren Salzes.

Citraconsaurer Baryt. 1) Neutrales Salz, $2BaO . C_{10}H_4O_6 + 5HO$, wird durch Sättigen der Säure mit Barytwasser oder durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in einer siedenden concentrirten Lösung der Säure erhalten; es scheidet sich beim Erkalten als ein weisses krystallinisches Pulver (Crasso), oder in perlmutterglänzenden Blättchen (Engelhardt) ab; es löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser (nach Lassaigne in 150 kaltem oder 50 kochendem Wasser). Die lufttrockenen Krystalle geben bei 100°C. 5 Aeq. (14,6 Proc.) Wasser ab, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren.

2) Saures Salz: $BaO . HO . C_{10}H_6O_4 + HO$. Dieses Salz krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in kleinen aus weissen seideglänzenden Krystallen bestehenden warzenförmigen Gruppen. Das Salz verliert bei 100° C. nichts an Gewicht.

Citraconsaures Bleioxyd. 1) Basisches Salz, $4PbO . C_{10}H_4O_6$, erhält man durch Fällen von neutralem oder saurem citraconsauren Alkali mit Bleiessig. Es ist ein weisses krystallinisches in Wasser fast unlösliches Pulver (Crasso).

2) Neutrales Salz: $2PbO . C_{10}H_4O_6 + 4HO$. Wird Bleizuckerlösung mit neutralem oder saurem citraconsauren Alkali in kalter Lösung gefällt, so entsteht eine weisse durchscheinende Gallerte, die bei dem Trocknen zusammenschrumpft und zu einem blassgelben Gummi eintrocknet; bei 100°C. wird die Masse unter Verlust alles Wassers undurchsichtig.

Werden die Lösungen heiss gefällt oder erhitzt man nach dem Mischen der Lösungen die Masse zum Sieden, so bildet sich ein pulvriger krystallinischer dichter Niederschlag von wasserfreiem Salz: $2PbO . C_{10}H_4O_6$. Wird die Mutterlauge dieses Salzes noch siedend von dem Bodensatz abfiltrirt, so scheidet sich beim Erkalten ein weisses voluminöses nicht krystallinisches Pulver ab von wasserhaltendem Salz: $2PbO . C_{10}H_4O_6 + 2HO$.

3) Saures Salz: $PbO . HO . C_{10}H_4O_6$ (bei 140° C. getrocknet). Das neutrale Salz wird unter schwachem Erwärmen in verdünnter wässeriger Citraconsäure gelöst; beim langsamen Verdampfen scheidet sich das saure Salz in silberglänzenden Krystallen aus.

Citraconsaures Kali. 1) Neutrales Salz. Die mit kohlensaurem Kali gesättigte Säure trocknet beim Verdunsten zu einer pulvrigen in Wasser leicht löslichen Masse ein.

2) Zweifach-saures Salz, bildet sich, wenn man dem neutralen Salz die der darin enthaltene gleiche Menge Säure zusetzt und abdampft; es krystallisirt in glänzenden Blättchen, ist in Wasser leicht löslich.

Ein vierfach-saures Salz existirt nach Baup auch.

Citraconsaurer Kalk. 1) Neutrales Salz. Die mit kohlensaurem Kalk gesättigte Säure trocknet beim Abdampfen unter Auswittern zu einer weissen Masse aus, die sehr leicht in Wasser löslich ist.

Lassaigne hat durch Sättigen der Citronsäure mit Kalk ein in baumförmig vereinigten Nadeln krystallisirendes weisses Salz erhalten, welches, nach ihm, sich bei 10°C. in 25 Thln. Wasser löst, wahrscheinlich $2CaO . C_{10}H_4O_6 + 8HO$[1]).

2) Saures Salz, $CaO . HO . C_{10}H_4O_6 + 3HO$, krystallisirt in kleinen blättrigen Krystallen, die an der Luft sich nicht verändern; bei 100° C. verlieren sie 1 Aeq. (6,6 Proc.) Wasser und zerfallen zu einem weissen Pulver; bei 120°C. geht alles Krystallwasser fort; bei 140°C. fangen sie an sich zu zersetzen, wobei etwas Säure sich unzersetzt verflüchtigt.

---

[1]) Die Angabe, dass das getrocknete Salz 66 Kalk und 34 Säure (fast 7 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Säure) enthalte, scheint ein Druckfehler oder Schreibfehler zu sein, wahrscheinlich soll es 34 Kalk auf 66 Säure heissen, das entspricht dem nentralen wasserfreien Salz (berechnet 33,3 Kalk).

Citraconsaures Kobaltoxydul ist ein rothes krystallinisches körniges Salz.

Citraconsaures Manganoxydul ist eine undurchsichtige zähe Masse.

Citraconsaure Magnesia. Das saure Salz ist im trockenen Zustande eine durchscheinende auf dem Bruch strahlig krystallinische Masse, in Wasser leicht löslich.

Citraconsaures Natron. Weder das neutrale noch das saure Salz können krystallisirt erhalten werden; beide Salze geben beim Eindampfen weisse in Wasser leicht lösliche Massen.

Citraconsaures Nickeloxydul. Das neutrale Salz ist leicht löslich und bleibt beim Abdampfen als eine grüne gummiartige Masse zurück. Das saure Salz bildet grüne Krystallrinden (Crasso).

Citraconsaures Quecksilberoxydul wird aus Quecksilberoxydulsalzen durch citraconsaures Alkali als weisses Pulver gefällt, es ist in Wasser schwer löslich.

Citraconsaures Silberoxyd. 1) Neutrales Salz, wasserfrei: $2 AgO . C_{10} H_4 O_6$. Wird salpetersaures Silber mit citraconsaurem Ammoniak versetzt, so bildet sich ein sehr voluminöser weisser gallertartiger Niederschlag, der sich in der Wärme löst und beim Erkalten in langen zarten glänzenden Nadeln krystalllisirt; dieses Salz ist wasserfrei und verliert bei 100° C. nichts an Gewicht.

Beim Verdunsten der Mutterlauge von diesen Krystallen scheiden sich kleine durchsichtige farblose diamantglänzende sechsseitige Prismen ab von wasserhaltendem Salz: $2 AgO . C_{10} H_4 O_6 + 2 HO$, welche bei 100 C. undurchsichtig werden, indem sie 2 Aeq. (4,2 Proc.) Wasser verlieren.

Das trockene Silbersalz verpufft unter Umherschleudern von Silber; es lässt sich mit einem Span entzünden und brennt mit hellleuchtender Flamme.

Das Silbersalz löst sich in Ammoniak, beim Verdampfen der Lösung im Vacuum bleibt eine durchsichtige etwas zähe in Wasser leicht lösliche Masse (Crasso).

2) Saures Salz: $AgO . HO . C_{10} H_4 O_6$. Wird eine neutrale Lösung von citraconsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so schlägt sich neutrales Silbersalz nieder; wird die Mutterlauge langsam abgedampft, so geht Ammoniak fort, und es scheidet sich ein saures Silbersalz krystallinisch ab.

Auch wenn das neutrale Silbersalz in verdünnter wässeriger Citraconsäure in der Wärme gelöst wird, so scheiden sich beim langsamen Verdampfen büschelförmige Krystallgruppen von saurem Silbersalz ab. Das Salz löst sich viel leichter in Wasser als das neutrale Salz und enthält kein Krystallwasser (Gottlieb).

Citraconsaurer Strontian. 1) Neutrales Salz. Löst sich leicht in Wasser, giebt keine deutliche Krystalle und efflorescirt beim Abdampfen der Lösung leicht.

2) Saures Salz: $SrO . HO . C_{10} H_4 O_6 + 3 HO$. Bildet grosse farblose glasglänzende Säulen; die Krystalle werden bei 100° C. milchweiss und trübe, indem sie alles Wasser verlieren, bei 120° C. zeigt sich der Geruch nach Citraconsäure.

Citraconsaures Zinnoxydul. Weisses unlösliches Salz, durch Fällung dargestellt. *Fe.*

Citramid, Citronamid. Das Amid der Citronsäure, ein primäres Triamid. Formel: $C_{12}H_{11}N_3O_8 = N_3H_6 . C_{12}H_5O_8$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_3$. Bildet sich bei Einwirkung von Ammoniak auf Citronsäure-Aethyl- oder Methyläther. Es ist weiss, krystallisirbar, löslich in Wasser (?).

Citren. Soubeiran und Capitaine nehmen an, dass das Citronenöl unter Einfluss von Salzsäure in Citren und Citrilen zerfalle, ersteres mit Chlorwasserstoffgas eine feste, letzteres eine flüssige Verbindung bildend (s. S. 94).

Citribicsäure. Baup benannte die verschiedenen bei der trockenen Destillation von Citronsäure nach einander entstehenden Brenzsäuren in der Weise, dass die verschiedenen auf einander folgenden Consonanten b c d die verschiedenen auf einander folgenden Producte desselben Processes bezeichnen sollen. Citribicsäure ist Citraconsäure, die Citricicsäure Itaconsäure und die Citridicsäure Aconitsäure (s. d. betreff. Art.).

Citribinsäure, syn. Citraconsäure.

Citricicsäure s. unter Citribicsäure.

Citricinsäure, syn. Itaconsäure.

Citridicsäure s. unter Citribicsäure.

Citridinsäure, syn. Aconitsäure.

Citrilen s. unter Citren.

Citrilen, syn. Citryl (S. 94).

Citrin, weingelber Glasquarz s. unter Quarz, Bd. VI, S. 740.

Citrin, Citronsaures Glycerid oder Lipyloxyd; Citroglycerin. Das Glycerid der Citronsäure. Glycerin verbindet sich beim Erhitzen mit Citronsäure unter Abscheidung von Wasser; v. Bemmelen[1]) hat zwei solcher Glyceride dargestellt.

Einfach-citronsaures Glyceryl. Formel $C_{18}H_{10}O_{14} = C_6H_5O_3 . C_{12}H_5O_{11}$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6$. Dieses Glycerid bildet sich beim Erhitzen von 1 Atom Citronsäure mit etwas überschüssigem Glycerin in einer Retorte im Oelbade; schon bei 100° C. schmilzt die Masse zusammen und es geht Wasser fort, man erhitzt 20 Stunden auf 160° bis 170° C., wobei nur Wasser entweicht, der Rückstand ist eine harte lichtgelbe durchsichtige Masse, durch Auskochen mit Alkohol erhält man das reine Glycerid, es ist schwer zu pulverisiren, ist nicht in Wasser, Alkohol oder Aether löslich; durch längeres Kochen mit Wasser löst sich nur eine sehr geringe Menge auf; Salzsäure löst sie in der Wärme allmälig, concentrirte Schwefelsäure unter Schwärzung sogleich. Durch Kochen mit Basen wird das Glycerid schnell zersetzt unter Bildung von Glycerin und citronsaurem Salz; es löst sich schon allmälig in der Kälte in Kalilauge.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 84; Chem. Centralbl. 1856, S. 945; Jahresber. v. Liebig u Kopp. 1856, S. 602.

Citrodiglycerid.

Citronsaures Glyceryl mit Glycerin: $C_{24}H_{18}O_{20} = [(C_6H_5O_3 . C_{12}H_5O_{11}) + C_6H_8O_6]$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$. Diese Verbindung wird in ähnlicher Weise wie die vorige erhalten durch Erhitzen von Citronsäure mit hinreichend Glycerin, die Masse schmilzt schon bei 100° C., und nach mehrstündigem Erhitzen auf 160° bis 170° C. ist die Umwandlung erfolgt. Durch Auskochen mit Alkohol und rasches Trocknen wird die Masse gereinigt. Das Citrodiglycerin ist gelbbraun, etwas dunkler gefärbt und weniger hart als das Monoglycerid, hat sonst die gleichen Eigenschaften wie dieses. *Fe.*

Citrocerinsäure und Citrolsäure[1]. Diese beiden Säuren sollen in dem Bodensatz von Bergamott- und Citronenöl enthalten sein, das eine eine wachsartige, das andere eine ölartige Säure. Eine nähere Untersuchung der Säuren, und Beweise, dass sie nicht unreine Gemenge seien, fehlen.

Citroglycerin s. Citrin.

Citromannitan. Das ist Mannit, in welchem Wasserstoff durch Citronsäure ersetzt ist. Diese Verbindungen sind von Bemmelen[2]) dargestellt und untersucht. Sie bilden sich beim Erhitzen von Mannit mit Citronsäure in passendem Verhältniss auf 130° bis 140° C., wobei nur Wasser entweicht.

Monocitromannitan: $C_{24}H_{14}O_{18} = C_{12}H_9O_7 . C_{12}H_5O_{11}$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ C_{12}H_6 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_{10}$. Es ist eine harte gelbe geschmacklose Substanz, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, längere Zeit mit Wasser oder Alkohol gekocht, zersetzt es sich, ebenso bei Einwirkung von Alkalien. Bei 170° bis 180° C. wird es in Folge von Zersetzung braun gefärbt.

Wird ein Gemenge von 2 At. Citronsäure mit 1 At. Mannit längere Zeit auf 140° bis 150° C. erhitzt, so bleibt ein wasserhaltendes Dicitromannitan zurück: $C_{36}H_{20}O_{30} = C_{12}H_{10}O_8 . 2 (C_{12}H_5O_{11})$ oder $\left.\begin{matrix} (C_{12}H_5O_8)_2 \\ C_{12}H_6 \end{matrix}\right\} O_{10} + 4 HO$. Die trockene hellgelbe harte Masse reagirt nicht mehr sauer, in Wasser ist sie erst nach längerem Kochen löslich, durch Alkalien wird es leicht zersetzt, beim Erhitzen verliert es kein Wasser ohne tiefer gehende Zersetzung. *Fe.*

Citronamid s. Citramid.

Citronen, Citronenkerne, Citronensaft s. unter Citrus medica.

Citronencamphor. Mit diesem Namen werden drei Producte bezeichnet: 1) Der die Elemente von Citronenöl und Wasser enthaltende

---

[1]) Mylius, Archiv. d. Pharm. (1842), Bd. XXXII, S. 28. — [2]) Scheik. Verhand. en Onderz. deel II, stuk 1, p. 1; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 435.

mit dem Terpin isomere und, nach Deville, damit identische Körper (s. d. S. 92); 2) die Verbindung von Chlorwasserstoff und Citronenöl (S. 92); und 3) ein durch Einwirkung von Sauerstoff auf Citronenöl entstehender sauerstoffhaltender Körper, welcher hier als Citronencamphor beschrieben werden soll. Dieser Körper, von Boissenot (1829) zuerst untersucht, ist später auch von Mulder, von Berthelot u. A. untersucht[1]; er bildet sich, wenn Citronenöl der Luft ausgesetzt wird; seine Formel ist nicht sicher bekannt; die Resultate von Mulder[2]) entsprechen mehr der Formel $C_{20}H_{18}O_{10}$, die von Berthelot eher $C_{20}H_{15}O_9$. Danach entsteht dieser Körper aus dem Oel durch Aufnahme von Sauerstoff und unter Abscheidung von Wasser; ob sich hier nicht verschiedene Producte je nach Art und Dauer der Oxydation bilden, bleibt noch zu ermitteln.

Dieser Camphor bildet sich im Citronenöl, wenn es längere Zeit in halb gefüllten Flaschen der Luft ausgesetzt war; er scheidet sich hier schon theils fest ab, theils bleibt er im Oel gelöst, und lässt sich durch Rectification abscheiden, wo er sich verflüchtigt und sich aus dem wässerigen Destillat durch Erkälten auf — 8° C. abscheiden lässt; ein Theil bleibt aber in dem rectificirten Oel gelöst und lässt sich aus diesem erhalten, wenn man es in Alkohol löst, diese Lösung mit Wasser mischt und die wässerige von Oel abgeschiedene Lösung bei 37° bis 40° C. verdunsten lässt, wo sich die Krystalle abscheiden (Boissenot).

Auch aus dem beim vorsichtigen Rectificiren des gewöhnlichen Oels zurückbleibenden weniger flüssigen Oel scheidet sich beim Erkalten solcher Camphor ab (Blanchet und Sell).

Der Citronencamphor bildet farblose durchsichtige Säulen, schwach nach Citronenöl riechend, scharf und stechend schmeckend; er ist neutral, löst sich nicht in kaltem, aber reichlich in kochendem Wasser, so wie in Weingeist und Aether; die heiss gesättigten Lösungen erstarren beim Erkalten krystallinisch; die wässerige Lösung zeigt deutlich Dichroismus; er löst sich auch in Essigsäure und ist, nach Boissenot, nicht in reinem sondern nur in essigsäurehaltendem Citronenöl löslich. Er schmilzt, nach Boissenot, bei 43° bis 45° C., nach Mulder bei 46° C., nach Berthelot erst über 100° C.; er siedet über 100° C. und destillirt in krystallinisch erstarrenden Oeltropfen über; er lässt sich auch sublimiren. Der Camphor verflüchtigt sich auf glühende Kohle geworfen ohne sich zu entzünden, und löst sich in Schwefelsäurehydrat mit rother Farbe und eigenthümlich gewürzhaftem Geruch; Wasser fällt aus der Lösung einen weissen bei 100° C. nicht schmelzenden harzartigen Körper, der in Wasser unlöslich ist. Salpetersäure löst den Citronencamphor in der Kälte ohne ihn zu zersetzen, beim Erhitzen damit entwickelt sich salpetrige Säure. Chlorwasserstoffgas wird von Citronencamphor nicht absorbirt. *Fe.*

---

[1]) Boissenot, Journ. de pharm. T. XV, p. 324; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLI. p. 434. — Blanchet u. Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 289. — Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII, S. 104. — Berthelot, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XL, p. 36.

[2]) Gefunden wurde in 100 Thln.:

	Mulder	Berthelot
Kohlenstoff	55,0	58,0
Wasserstoff	8,9	7,5

Citronenöl[1]), *Oleum citri*, *Oleum de cedro*. Ein flüchtiges Oel, im rohen Zustande hauptsächlich ein oder mehrere Camphene, $C_{20}H_{16}$, enthaltend, gemengt mit wenig sauerstoffhaltendem Oel und einer geringen Menge nicht flüchtiger Substanzen. Dieses ätherische Oel ist in der äusseren Schale der Citronen, der Früchte von *Citrus medica*, enthalten; man zerreibt die Schale, um die ölhaltenden Zellen zu zerreissen, presst den Brei aus und filtrirt das von einer wässerigen Flüssigkeit sich abscheidende Oel, oder man destillirt die zerriebenen Schalen mit Wasser zur Gewinnung des Oels, das destillirte Oel hat aber einen weniger feinen Geruch und daher geringeren Handelswerth als das durch Auspressen erhaltene Oel. Eine geringe Sorte Citronenöl kommt als *Oleum de cedro*, Cedroöl, in den Handel.

Das Citronenöl ist klar dünnflüssig, blass grünlich- bis dunkelgelb; mit Wasser rectificirt ist es farblos, wird an Luft und Licht aber wieder gelb; es hat einen angenehm reinen Citronengeruch; frisch rectificirt hat es ein specif. Gewicht von 0,84 bis 0,85 bei 18° bis 20° C.; das nicht rectificirte oder das längere Zeit der Luft ausgesetzte Oel hat ein höheres specif. Gewicht von 0,85 bis 0,878.

Es hat ein starkes Lichtbrechungsvermögen, sein Rotationsvermögen ist + 80° (Biot), + 72,5° (Berthelot); beim Destilliren verändert sich das Drehungsvermögen und die bei fractionirter Destillation abgesondert gesammelten Oele zeigen ein verschieden starkes Drehungsvermögen, so dass danach das Citronenöl ein Gemenge von optisch, vielleicht auch in anderen Eigenschaften verschiedenen Camphenen zu sein scheint (Citryl und Citronyl, s. d. Art.); bei der Rectification von Citronenöl im Vacuum geht zuerst bei 55° C. ein Oel über, dessen specif. Gewicht bei 15° C. = 0,851 und dessen Drehungsvermögen $[\alpha]_r = + 56,4°$; das später bei 80° C. übergehende Oel von 0,850 specif. Gewicht bei 15° C. hatte ein Drehungsvermögen $[\alpha]_r = + 72,5°$ (Berthelot). Beim Rectificiren von Citronenöl mit Wasser soll das erste Destillat nur + 15° Rotationsvermögen zeigen (Soubeiran und Capitaine). Das Polarisationsvermögen des Oels wird aber unter manchen Umständen verändert, so durch starkes Erhitzen über 300° C., doch erfolgt die Umwandlung langsam, so dass drei Stunden auf 360° C. erhitztes Oel $[\alpha] = + 65,6°$ zeigte (Unterscheidung von Terpentinöl, s. S. 92). Beim 20stündigen Erhitzen mit Chlorzink auf 100° C. verändert sich das Rotationsvermögen, eben so beim Erhitzen mit Oxalsäure, dabei hat es dann zugleich die Eigenschaft, mit Salzsäure krystallinisch zu werden, verloren; beim längeren Erhitzen mit Borsäure, Weinsäure oder Citronensäure verändert sich das Drehungsvermögen nicht.

Das Citronenöl löst sich wenig in Wasser, in 7,14 Thln. Weingeist von 0,837, in 10 Thln. von 0,85 specif. Gewicht, in jeder Menge abso-

---

[1]) Literatur: Saussure, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIII, p. 262. — Dumas, Ibid. T. LII, p. 405; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 255; Bd. IX, S. 61. — Blanchett u. Sell, Ebendas. Bd. VI, S. 280. — Soubeiran et Capitaine, Journ. de pharm. T. XXVI, p. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 317. — Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI, p. 212. — Deville, Ibid. T. LXX, p. 81; [3.] T. XXV, p. 80; T. XXVII, p. 86; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 349. — Berthelot, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 223; T. XXXVIII, p. 44; T. XXXIX, p. 5; T. XL, p. 36; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 346. — Gerhardt, Compt. rend. T. XVII, p. 314; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIV, p. 113.

lutem Alkohol, es mischt sich leicht mit ätherischen und fetten Oelen. Es löst Schwefel und Phosphor, so wie Harze und andere Substanzen.

Das Citronenöl dehnt sich beim Erwärmen aus; 1,0 Vol. bei 0° C. auf 1,098 bei 100° C., und 1,138 bei 135° C.; es siedet bei 160° bis 175° C.; der Siedpunkt steigt hierbei, indem anfangs das flüchtigere Oel übergeht, später bleibt ein nicht flüchtiger Rückstand (s. Citronencamphor). Die latente Wärme ist für die Gewichtseinheit = 70,0; für 1 Atom = 595,0. Die Dampfdichte ist zu 4,73 gefunden.

Regnault[1]) fand die Spannkraft des Citronenöls:

99,0° C. =	69,8 mm.	165,1° C. =	576,5 mm.	223,3° C. =	2328,0 mm.
125,0° C. =	179,0 „	174,2° C. =	749,7 „	236,6° C. =	3213,5 „
147,2° C. =	357,0 „	201,6° C. =	1439,7 „	239,7° C. =	4374,4 „

Nach Regnault hatte das Oel bei diesen Versuchen sein Rotationsvermögen ganz verloren.

Das Citronenöl verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ohne einen merkbaren Fettfleck zu hinterlassen, wenn es rein und nicht stark verharzt ist.

Das Citronenöl absorbirt an der Luft und dem Licht Sauerstoffgas, dabei Ozon bildend; zugleich färbt es sich dunkler und wird dickflüssiger, indem auch etwas Kohlensäure entsteht; nach Aschoff wird das rohe Oel, aber nicht das rectificirte, an der Luft sauer, wobei sich Essigsäure und Citronencamphor (s. S. 88) bilden. Durch Erhitzen bis zur Rothglühhitze wird das Oel zersetzt unter Abscheidung von Theer und Kohle. Chlor zersetzt es; mit Citronenöl getränkte Baumwolle verkohlt in trockenem Chlorgas oberflächlich ohne sich zu entzünden.

Bringt man Brom unter Wasser, überschichtet dieses mit dem Oel, so wird bei sehr vorsichtigem Mischen ohne eintretende Explosion oder Verkohlung das Brom entfärbt, es bildet sich ein bromirtes Oel; 1 Thl. rectificirtes Oel nimmt hierbei 2,28 Thle., 1 Thl. rohes Oel 2,4 bis 2,5 Thle. Brom auf (Williams[2]). Jod zersetzt das Citronenöl unter Erwärmung. Mit 8 Thln. Chlorkalk und 24 Thln. Wasser destillirt giebt es Chloroform; mit Bromkalk und Wasser erhitzt Bromoform (Chautard). Salpetersäure färbt es braun oder verharzt es, wenn sie concentrirt ist; weingeistige Salpetersäure bildet ein Hydrat (s. S. 92). Mit concentrirter Schwefelsäure wird das Oel gelbbraun und bildet hier, so wie beim Destilliren mit wasserfreier Phosphorsäure, Tereben und Colophen. Wird Citronenöl in viel Vitriolöl getropft, so soll sich Terpentinschwefelsäure bilden (Gerhardt). Kalium entwickelt aus Citronenöl langsam in der Kälte, etwas rascher in der Wärme Wasserstoff und färbt sich braun; nach öfterem Destilliren über Kalium verändert es sich dabei nicht mehr und hat dann einen feineren Geruch angenommen. Kalihydrat scheidet auch aus dem Oel eine braune Substanz ab, wonach das Oel einen stärkern angenehmeren Geruch annimmt.

Das Citronenöl wird in kleiner Menge zum Oelzucker, *Elaeosaccharum citri*, verwendet, in grosser Menge zu Parfümerien aller Art; es darf nicht dunkel gefärbt und zu dickflüssig sein, darf beim Verdampfen auf Papier keinen bemerkbaren Fettfleck hinterlassen, muss vor allen Dingen einen feinen angenehmen Geruch haben; es ist häufig gemengt

---

[1]) Compt. rend. T. L, p. 1070.
[2]) Chem. Gaz. 1853, p. 365; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 18.

mit geringeren Sorten Oel, dann auch mit Lavendelöl, Terpentinöl, zuweilen mit Alkohol; letztere Beimengung zeigt sich beim Schütteln mit Wasser, wobei reines Oel sein Volumen nicht merkbar mindern darf.

Reines Oel färbt sich durch saures chromsaures Kali bräunlich, während bei einem Gehalt an Alkohol grünliche Färbung eintritt.

Häufig wird wohl das Citronenöl mit geringeren Oelen verfälscht, wie Lavendelöl, selten wohl Terpentinöl, da dessen unangenehmer Geruch hier hinderlich ist; der mehr oder weniger feine Geruch entscheidet am besten über den Werth des Citronenöls; ein Zusatz von Terpentinöl giebt sich theils schon durch das höhere specifische Gewicht zu erkennen, theils durch das verschiedene Verhalten gegen polarisirtes Licht, und durch die Umänderung, welche das Drehungsvermögen erleidet, wenn das verfälschte Oel einige Stunden auf 240° bis 300° C. erhitzt wird, wobei das reine Citronenöl eine verhältnissmässig schwache Veränderung erfährt. Das Rotationsvermögen ist hier natürlich verschieden, je nach dem rechts- oder linksdrehendes Terpentinöl zur Verfälschung genommen wurde; war französisches (linksdrehendes) zur Verfälschung angewendet, so wird durch Erhitzen das Drehungsvermögen nach Rechts zunehmen, welche Erscheinung bei reinem Citronenöl nie eintritt (Berthelot).

Das mit $^1/_6$ Terpentinöl verfälschte Citronenöl giebt, nach Berthelot, mit Chlorwasserstoffgas auch keinen festen Camphor.

Verbindungen des Citronenöls.

Wird 1 Thl. Citronenöl mit $^3/_4$ Thln. Weingeist von 0,85 specif. Gewicht und $^1/_4$ Thl. gewöhnlicher Salpetersäure gemischt, so bildet sich beim längeren Stehen Citronenölhydrat oder Citronenölcamphor, $C_{20}H_{20}O_4 + 2HO$, welches mit dem Terpentinölhydrat isomer und identisch ist (Deville).

Chlorwasserstoff-Citronenöl.

Citronenölcamphor. Chlorwasserstoff wird von reinem Citronenöl reichlich absorbirt, unter gewissen Umständen entsteht flüssiges einfach-chlorwasserstoffsaures Citronenöl; gewöhnlich entsteht zweifach-chlorwasserstoffsaures Citronenöl, zum Theil bildet dieses eine krystallinische Verbindung, häufig entsteht auch daneben noch ein flüssiger Camphor; nach Berthelot bildet der flüchtigere Theil des Citronenöls neben dem festen auch flüssigen Camphor, während das weniger flüchtige (im Vacuum bei 80° C. übergehende) Oel fast nur festen Camphor giebt; beide Verbindungen, die feste und die flüssige, haben jedoch die gleiche Zusammensetzung: $C_{20}H_{16} . 2HCl$.

Krystallisirbares Bichlorwasserstoff-Citren.

Fester salzsaurer Citronencamphor, salzsaures Citronyl von Blanchet und Sell; *Bichlorhydrate de citrène.* Formel: $C_{20}H_{16} . 2HCl$. Diese Verbindung ist von Thénard zuerst dargestellt, dann von Dumas, Blanchet und Sell, Soubeiran und Capitaine, Deville u. A. untersucht. Sie bildet sich bei Einwirkung von Salzsäuregas oder wässeriger Salzsäure auf Citronenöl, so wie, nach Deville, auch bei Einwirkung von Salzsäuregas auf Terpin (Terpentinölhydrat).

Zur Darstellung dieser Verbindung nimmt man am besten rectificirtes wasserfreies Citronenöl und sättigt dieses unter guter Abkühlung mit trockenem Salzsäuregas; 1 Vol. Oel absorbirt bei 20° C. und mittlerem Druck etwa 286 Vol. Säuregas; man trennt die nach einiger Zeit von den Krystallen sich abscheidende Mutterlauge, presst die Krystalle zwischen Papier, wäscht sie mit kaltem Weingeist ab und krystallisirt sie aus siedendem Weingeist um, und nach dem Trocknen zuletzt noch aus Aether. Die Mutterlauge giebt beim Stehen oft noch neue Mengen Krystalle.

Der Citronencamphor krystallisirt in Säulen oder Blättchen von gewürzhaftem Geruch (nach Thymian, Saussure; nach Tuberosen, Blanchet und Sell). Die Krystalle sind schwerer als Wasser, nicht darin löslich; sie lösen sich bei 14° C. in 5,88 Alkohol von 0,806 specif. Gewicht, Wasser scheidet die Verbindung aus dieser Lösung in Krystallblättchen ab; beim Abdampfen der alkoholischen Lösung in der Wärme zersetzt die Verbindung sich theilweise. Sie löst sich auch in Aether wie in flüchtigen und fetten Oelen. Der Citronenölcamphor verhält sich optisch indifferent, er schmilzt bei 43° bis 44° C. und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; er sublimirt bei 50° C. ohne sich zu zersetzen; er siedet bei 142° C. (Cahours), 162° C. (Blanchet und Sell), zersetzt sich dabei zum Theil, indem sich Salzsäuregas entwickelt und ein erst bei 20° C. erstarrendes Oel überdestillirt; an der Luft erhitzt, brennt der Citronencamphor schwierig. Chlorgas verwandelt den geschmolzenen Citronencamphor unter Wärmeentwickelung in gechlortes Bichlorwasserstoff-Citronenöl, $C_{20}(H_{14}Cl_2) . 2\,HCl$ (*Hydrochlorate de chlorocitrénese* von Laurent).

Der Citronencamphor wird durch Silbersalz und Quecksilberoxydulsalz schon in der Kälte zersetzt, durch Bleioxyd selbst nicht beim Erwärmen. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, in der Wärme zersetzt sie ihn unter Entwickelung von salpetriger Säure. Schwefelsäurehydrat zersetzt ihn und scheidet Salzsäure ab.

Kalium zersetzt ihn unter Abscheidung von Citronenöl, beim Erhitzen damit bildet sich Citren (s. unten). Dasselbe bildet sich auch beim wiederholten Destilliren der salzsauren Verbindung über Kalihydrat oder Kalk, oder bei Einwirkung dieser Basen bei höherer Temperatur.

Flüssiges Bichlorwasserstoff-Citronenöl.

Flüssiger Citronencamphor, salzsaures Citrilen (Soubeiran und Capitaine); salzsaures Citryl (Blanchet und Sell). Diese Verbindung ist in der Mutterlauge von dem starren Citronencamphor enthalten; sie bildet sich, nach Berthelot, aus dem flüchtigeren Theil des Citronenöls. Man erkaltet die bei Darstellung des krystallisirten Camphors erhaltene Mutterlauge zur Abscheidung aller Krystalle auf — 10° C., und filtrirt sie dann durch ein Gemenge von Kreide und Thierkohle, um freie Säure und Farbstoff zu entfernen.

Die Verbindung ist ein flüssiges Oel, optisch indifferent, löslich in Weingeist, wird durch Wasser aus der Lösung gefällt unter Verlust von Salzsäure. Durch Behandeln mit Salzsäuregas wird das Oel in eine krystallinische Masse verwandelt, die sich in Weingeist löst, aber nicht mehr daraus krystallisirt, sondern sich in Form eines schweren Oels abscheidet, während ein kleiner Theil im Weingeist gelöst bleibt.

Citren.

Citronyl von Blanchet und Sell. Der durch Zersetzung des festen Chlorwasserstoff-Citronenöls mittelst Kalium, Kalihydrat oder Kalk erhaltene Kohlenwasserstoff. Formel: $C_{20}H_{16}$. Von Saussure zuerst dargestellt, von Dumas, Blanchet und Sell, Soubeiran und Capitaine u. A. untersucht. Er bildet sich bei der wiederholten Destillation von festem salzsauren Citronenöl über Kalk oder Baryt; oder man destillirt den Camphor zuerst für sich, dann leitet man das Destillat dampfförmig über Kalk, der auf 180° C. erhitzt ist, und destillirt das so erhaltene Oel über frisch gebrannten Kalk, zuletzt über Kalium (Blanchet und Sell); oder man destillirt das salzsaure Citronenöl über Kalium (Deville).

Das Citren ist ein farbloses Oel von gewürzhaftem dem Citronenöl ähnlichen Geruch und 0,85 specif. Gewicht; es zeigt kein Rotationsvermögen, löst sich leicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, siedet bei 165° C., die Dampfdichte beträgt 4,7 bis 4,8 (berechnet 4,71). Chlorwasserstoffgas bildet damit eine feste und eine flüssige Verbindung.

Citrilen.

Citryl von Blanchet und Sell. Der aus flüssigem Chlorwasserstoff-Citronenöl durch Destillation über Kalk erhaltene Kohlenwasserstoff. Formel: $C_{20}H_{16}$. Ein wenig untersuchtes Oel ohne optisches Drehungsvermögen, von 0,88 specif. Gewicht; es siedet bei 168° C., der Siedepunkt steigt aber bald auf 175° C., und es bleibt ein gefärbter Destillationsrückstand; die Dampfdichte ist zu 5,0 gefunden (Soubeiran und Capitaine[1]). *Fe.*

Citronenölcamphor s. Citronencamphor.

Citronsäure, Citronensäure[2]), *Acidum citricum*, *Acide citrique*, *citric acid.* Eine der häufiger vorkommenden Pflanzensäuren, (1784) von Scheele entdeckt. Formel des Säurehydrats ist $C_{12}H_8O_{14}$ oder $3HO . C_{12}H_5O_{11}$, oder typisch bezeichnet $= \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$; Kekulé nimmt die Säure als vieratomig $= \left.\begin{matrix}C_{12}H_4O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$ an. Die Säurekrystalle enthalten Krystallwasser, entweder 2 oder 1 Aeq. je nach der Darstellung (s. unten). Berzelius nahm die letztere Verbindung, $[3HO . C_{12}H_5O_{11} + HO\ (= C_{12}H_9O_{15})]$, nun für das eigentliche Säurehydrat, betrachtet die Säure aber als einbasisch, daher das Hydrat: $C_4H_3O_5 = HO . C_4H_2O_4$; diese Ansicht findet jetzt kaum noch Anklang, und ist zum Theil durch die Versuche von Berzelius selbst als nicht statthaft erwiesen (s. unter Citronsaure Salze S. 106).

Die Constitution der Citronsäure ist nicht ermittelt; nach Dumas

---

[1]) Journ. de pharm. T. XXVI, p. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 317.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 287, 322, 340; Bd. LXXXII, S. 194, 339; Bd. LXXIV, S. 363; Bd. LXXXVIII, S. 360; Pharm. Centralbl. 1846, S. 668; 1850, S. 92; 1851, S. 919, 935, 946; 1852, S. 364, 373, 790, 814; 1853, S. 705, 724; Chem. Centralbl. 1858, S. 13; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 486; 1851, S. 394, 410; 417, 544; 1852, S. 680, 686; 1853, S. 572; 1855, S. 478; 1857, S. 520; Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. VI, S. 192; Journ. de pharm. [3.] T. XXI, p. 24; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 392; Il. Cimento Bd. II, p. 306.

lässt sie sich ansehen als eine gepaarte Säure, welche Oxalsäure, Essigsäure und Oxalessigsäure enthält, letztere eine Essigsäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch das Radical der Oxalsäure ersetzt ist:

$$\left.\begin{array}{r} C_2 H O_4 \\ C_4 H_4 O_4 \\ C_4 (H_3 . C_2 O_2) O_4 \end{array}\right\}$$

; jede dieser Säure sättigt in der Verbindung noch 1 Aeq. Base, daher die Säure dreibasisch.

Pebal betrachtet die Citronsäure als eine gepaarte Säure: $3 HO \left\{\begin{array}{l} C_4 H O_3 \\ (C_4 H_2 O_4)_2 \end{array}\right.$, er nimmt aber hierbei nicht an, dass $C_4 H_2 O_4$ Citronsäure und $C_4 HO_3$ Aconitsäure sei, und dass erst die getrocknete Säure Aconitsäure enthält (welche Annahme Berzelius aufstellte); sondern die beiden Körper $(C_4 H_2 O_4)_2$ und $C_4 H O_3$ geben erst durch ihre Vereinigung die Citronsäure. Eine nähere Begründung dieser Ansicht ist durch Versuche noch nicht gegeben.

Die Citronsäure findet sich in vielen Pflanzen und einzelnen Pflanzentheilen, Früchten, Wurzeln, Blättern u. s. w.; sie ist theils frei, theils an Basen gebunden, meistens neben anderen organischen Säuren wie Aepfelsäure, Weinsäure u. s. w.

Am reichlichsten findet sich die Citronsäure in den Früchten von *Citrus medica* und *C. aurantium*, dann in den Früchten von *Ribes grossularia* und *R. rubrum* enthalten, ferner in den Früchten von *Prunus padus*, *Pr. cerasus*, *Vaccinium Myrtillus*, *V. vitis idaea*, *V. oxycoccos*, *Rubus idaeus*, *R. Chamaemorus*, *Crataegus Aria*, *Fragaria vesca*, *Rosa canina*, *Solanum dulcamara*, *Sambucus racemosa*, *Capsicum annuum*, *Sorbus aucuparia*, in dem Mark der Tamarinden und in dem Kraut von *Aconitum Lycoctonum*, von *Convallaria majalis*, *C. multiflora*, *Isatis tinctoria*, *Nicotiana tabacum*, in den Wurzeln von *Asarum europaeum*, den Knollen von *Dahlia pinnata* und *Helianthus tuberosus*, den Zwiebeln von *Allia Cepa*, dem Splint von *Clematis flammula*, in den grünen Schalen der Früchte von *Juglans regia*. Die meisten dieser Angaben rühren von Scheele her. In neuerer Zeit ist diese Säure auch noch in verschiedenen anderen Pflanzen nachgewiesen, so in den Runkelrüben (Michaëlis[1]), in den Blättern und Wurzeln der Krapppflanze (von *Rubia tinctorum*), den Blättern von *Ledum palustre*, dem Kraut von *Galium verum* und *G. Aparine*, den Nadeln von *Pinus sylvestris*, in den Eicheln, den reifen Früchten von *Physalis Alkekengi* und den unreifen Früchten von *Solanum Lycopersicon*, in den Kaffeebohnen, den Beeren von *Vitis sylvestris*, in vielen Schwämmen, in dem aus frischen Schnittflächen im Frühjahr ausfliessenden Saft des Weinstocks (bei dem sogenannten Thränen der Reben); vielleicht auch in den Blättern von *Rhododendron ferrugineum*.

Zur Darstellung der Citronsäure im Grossen wendet man nur den Citronsaft an, wie er besonders in Sicilien meistens aus gefaulten oder beschädigten Citronen erhalten wird. Man lässt diesen Saft stehen, bis er anfängt zu gähren, dabei scheiden sich die schleimigen Bestandtheile ab, und die Flüssigkeit wird klar, so dass sie sich leicht filtriren lässt; man neutralisirt den Saft zuerst mit kohlensaurem Kalk und setzt zuletzt, um eine vollständige Sättigung zu erhalten, noch etwas Kalkmilch zu; es scheidet sich unlöslicher citronensaurer Kalk ab, der mit heissem Wasser abgewaschen und dann mit etwas überschüssiger Schwe-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 467.

felsäure zersetzt wird; auf 1 Gewichtstheil der verwendeten Kreide nimmt man 1 bis $1^1/_4$ Schwefelsäurehydrat, welches man mit dem fünf- bis sechsfachen Wasser zuvor verdünnt hat; in englischen Fabriken sollen auf 10 Thle. citronsauren Kalk 9 Thle. Schwefelsäure zuvor mit 56 Thln. Wasser verdünnt genommen werden. Die verdünnte Säure muss, ehe sie dem citronsauren Kalk zugesetzt wird, kalt geworden sein, weil der sich bildende Gyps sonst leicht unzersetztes Kalksalz so einhüllt, dass die Schwefelsäure nicht darauf einwirken kann. Man digerirt den citronsauren Kalk mit der Säure unter gelindem Erwärmen und unter starkem fortgesetzten Umrühren; man filtrirt die saure Lauge von dem Gyps ab, wäscht mit etwas kaltem Wasser nach, und dampft in Bleipfannen ab. Das Verdampfen kann zuerst auf freiem Feuer vorgenommen werden, bis die Lösung ein specif. Gewicht von 1,13 hat, dann verdampft man mittelst Dampf oder im Wasserbade, bis die Masse die Consistenz eines dünnflüssigen Syrups hat oder ein Salzhäutchen zeigt; das Feuer muss dann sogleich entfernt werden, weil sonst die beigemengte freie Schwefelsäure die Citronsäure zersetzen und schwärzen könnte. Die concentrirte Lauge bleibt einige Tage zur Krystallisation stehen, worauf die Mutterlauge abgegossen wird; sie wird mit Wasser verdünnt und wieder wie der Citronsaft behandelt.

Die rohen Krystalle von Citronsäure sind gelb, durch Auflösen in Wasser, Behandeln mit Kohle und Umkrystallisiren werden sie farblos erhalten.

Es ist wesentlich, zur Zersetzung des Kalksalzes einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure zu nehmen, weil die Gegenwart von citronsaurem Kalk die Krystallisation der Citronsäure verhindern wird.

Schon Fourcroy schlug vor, den Citronsaft sogleich am Ort seiner Gewinnung mit Kreide zu sättigen, und den citronsauren Kalk statt des Citronsaftes zu versenden. Die Vortheile dieses Vorschlags leuchten von selbst ein; ein Versuch, den ein englischer Fabrikant $18^{09}/_{10}$ in Sicilien machte, misslang, weil die Kreide sowie die Fässer von England herbei geschafft werden mussten, und weil wegen der vorgerückten Jahreszeit das Salz nicht gehörig getrocknet wurde, daher durch Gährung der feuchten Masse die Säure sich zum Theil zersetzte. Es scheint nicht zweifelhaft, dass der an und für sich rationelle Vorschlag auch ausführbar ist, und dass die Schwierigkeiten zu überwinden sind; wesentlich ist es allerdings, das Salz vor dem Versenden vollkommen trocken zu machen.

Nachdem in neuster Zeit die Barytsalze so sehr viel wohlfeiler als früher dargestellt werden, hat Kuhlmann den sehr beachtenswerthen Vorschlag gemacht, den Citronsaft mit kohlensaurem Baryt oder Schwefelbarium zu sättigen, den citronsauren Baryt nach dem Abwaschen mit der zur Zersetzung gerade nöthigen Menge Schwefelsäure zu zersetzen, und dann die Lauge, welche frei von Baryt wie von Schwefelsäure ist, abzudampfen; da hier keine freie Schwefelsäure vorhanden ist, so ist beim Abdampfen ein Verkohlen der Citronsäure nicht zu fürchten.

Der Vorschlag, den Citronsaft mit Alkali zu sättigen und dann mit Bleizucker zu fällen, erscheint unzweckmässig, weil dann zugleich Aepfelsäure, Gummi und Extractivstoff mit gefällt, daher die Gewinnung reiner Citronsäure erschwert wird; überdies die Anwendung von Bleisalz für die grössere Fabrikation an und für sich nicht geeignet ist.

Unter den Früchten, welche in weniger südlichen Gegenden einheimisch sind, enthalten die Johannisbeeren kurz vor der Reife am meisten Citronsäure; Tilley[1]) stellte daraus diese so dar, dass er die zerquetschten Früchte zuerst gähren lässt zur Zerstörung des Zuckers, worauf der Alkohol abdestillirt wird; der Rückstand wird noch heiss mit Kreide gesättigt, das unlösliche Kalksalz abgewaschen, dann in Wasser vertheilt mit überschüssiger Schwefelsäure (1 Säure auf 2 Wasser) zersetzt; die Flüssigkeit, welche auch Aepfelsäure neben freier Schwefelsäure enthält, wird etwas abgedampft und wieder mit Kreide gesättigt; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen abgepresst, mit Schwefelsäure zersetzt, mit Thierkohle behandelt und etwas eingedampft, man filtrirt vom abgeschiedenen Gyps, und lässt die Lauge dann bei 25° bis 30° C. krystallisiren.

1000 Kilogr. guter Citronen sollen etwa 55 Kilogr. krystallisirter Citronsäure, und 10 Liter Weingeist von 10° B. geben; 1000 Kilogr. Johannisbeeren 7,5 bis 10 Kilogr. Säure.

Die käufliche Citronsäure enthält 2 Aeq. Krystallwasser $= C_{12}H_8O_{14} + 2$ aq., sie bildet rhombische Prismen, die gewöhnliche Combination ist $\infty P . P\breve{\infty} . \bar{P}\infty$, untergeordnet die Flächen P., selten die Flächen $\frac{1}{2}\bar{P}\infty . \frac{1}{2}\breve{P}\infty$ und $0P$, welcher letzteren Fläche parallel ein deutlich blättriger Bruch bemerkbar ist (Heusser[2]).

Die Krystalle sind farblos, zeigen einen starken angenehm sauren Geschmack, haben ein specif. Gewicht von 1,617, sie lösen sich unter Kälteerzeugung in 0,75 kaltem und 0,5 kochendem Wasser zu einer syrupartigen Flüssigkeit. Das specif. Gewicht der Lösungen, welche *p* Proc. krystallisirte Citronsäure enthalten, ist:

nach Schiff bei 12° C.:	$p = 4$	8	12	16	24	36	
	1,0150	1,0306	1,0470	1,0634	1,0979	1,1540	
nach Gerlach bei 15° C.:	$p = 10$	20	30	40	50	60	66,1
	1,0392	1,0805	1,1244	1,1709	1,2204	1,2738	1,3076

Eine Lösung von 1 Thl. Citronsäure in 1 Thl. Wasser dehnt sich von 0° bis zum Siedpunkt bei 105°,8 C. von 1 Vol. auf 1,0695 Vol. aus.

Schefczik[3]) hat beim Auflösen dünner Plättchen von Citronsäure eigenthümlich rotirende Bewegungen beobachtet. Aus der kalt gesättigten Lösung krystallisirt beim langsamen Verdunsten die Säure unverändert, aus der siedend gesättigten Lösung krystallisirt beim Abkühlen eine Säure mit 1 Aeq. Krystallwasser. Die ersten Krystalle verwittern an der Luft schon zwischen 30° bis 50° C., sie verlieren bei 100° C. 8,5 Proc. oder 2 Aeq. Wasser; die Säure mit 1 Aeq. Krystallwasser verliert, nach Marchand, schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum wie bei 100° C. 1 Aeq. Wasser, ohne dass die Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren; nach Berzelius nehmen diese Krystalle bei 100° C. nicht an Gewicht ab. Gmelin[4]) hält es für nicht unwahrscheinlich, dass die Krystalle der Citronsäure immer wasserfrei sind, und nur Mutterlauge mechanisch eingeschlossen enthalten, die beim langsamen Ausscheiden aus warmen Lösungen sich bildenden grösseren

---

[1]) Journ. de pharm. T. XIII, p. 305; Journ. de chim. méd. T. III, p. 265. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIII, S. 121. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 541. — [4]) Dessen Handbuch 4. Aufl. Bd. V, S. 833.

Krystalle mehr, als die beim raschen Erkalten entstehenden kleineren Krystalle; er fand, dass in lose verschlossenen Flaschen mehrere Jahre aufbewahrte käufliche Säure bei 100° C. nichts mehr am Gewicht verlor.

Die Citronsäure löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, doch weniger leicht in Weingeist und in Aether als in Wasser, beim Verdunsten der Lösung bleibt ein Syrup, der an der Luft sich in die gewöhnlichen Krystalle verwandelt. Die Säure löst sich in kochendem Kreosot reichlich, die Lösung gesteht beim Erkalten.

Die Citronsäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, das ihre kalte Lösung durch Kalkwasser nicht getrübt wird, bei Ueberschuss von Kalkwasser entsteht aber beim Kochen sogleich ein Niederschlag von citronsaurem Kalk, der sich in Säure leicht löst. Wird Citronsäure mit Alkali neutralisirt, so entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium in der Kälte kein Niederschlag, alsbald aber beim Kochen; sie wird auch, mit so viel Kali oder Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit noch sauer bleibt, nicht gefällt, und ihre Lösung verhält sich indifferent gegen polarisirtes Licht. Die Weinsäure wird dagegen in neutraler Lösung sogleich durch Chlorcalcium gefällt, sie giebt mit Kali und Ammoniak schwerlösliche saure Salze, und polarisirt rechts.

Die Citronsäure, warm zerrieben, leuchtet nicht, wie die Weinsäure; an der Luft erhitzt verbrennt sie, ohne den eigenthümlichen Geruch nach verbranntem Zucker zu zeigen, wie Weinsäure (Bouchardat[1]).

Eine Beimengung von Weinsäure zur Citronsäure lässt sich durch die angegebenen Reactionen erkennen; nach Spiller[2]) soll man, um einige Procent Weinsäure zu erkennen, die Säure in concentrirter Lösung mit essigsaurem Kali und dem gleichen Volumen starken Alkohol versetzten, beim Umrühren fällt bald Weinstein nieder, während citronsaures Kali gelöst bleibt.

Barbet[3]) bringt die Säurekrystalle auf eine dünne Schicht Kalilösung auf einer Glasplatte (bei Pulver auf den Objectträger eines Mikroskopes), die Citronsäurekrystalle bleiben durchsichtig und lösen sich nach und nach auf; die Weinsäurekrystalle werden undurchsichtig, und verwandeln sich zuletzt in mikroskopische Weinsteinkrystalle. Natürlich darf nicht zu viel Kali genommen werden.

Die Citronsäure findet ausser für medicinische und ähnliche Zwecke manche Anwendung zu Limonaden (1 Thl. Säure auf 30 bis 40 Thle. aromatisirten Zucker); der Citronsaft wird gerade wegen seines Gehalts an Citronsäure für Speisen benutzt. Man benutzt die Citronsäure in der Färberei und Druckerei, so zur Darstellung von Carthamin und um die Safflorfarben lebhafter zu machen; die Auflösung von Zinn in Citronsäure giebt mit Cochenille ein schönes Scharlach, besonders auf Seide oder Leder; in der Druckerei dient es als Beizmittel und zur Reservage. Gattely schlägt vor, statt Citronsäure für solche Zwecke Milchsäure zu verwenden.

Verwandlungen der Citronsäure. Die Citronsäure ist im trockenen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur für sich unveränderlich; in verdünnter Lösung zersetzt sie sich dagegen beim Stehen an der Luft in einiger Zeit, es bildet sich Schimmel, wobei, nach Berge-

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1849, S. 544. — [2]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. X, p. 110; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 39; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 598. — [3]) Chem. Centralbl. 1859, S. 366; Archiv d. Pharm. Bd. CXLVIII, S. 216.

mann, zugleich Essigsäure entsteht. Wittstein[1]) fand dagegen, dass gelöste Citronsäure noch nach drei Jahren unverändert war; die Concentration der Flüssigkeit ist hierbei gewiss von wesentlichem Einfluss.

1) Durch Wärme. Mit Wasser selbst auf 180° C. erhitzt verändert die Citronsäure sich nicht, für sich erhitzt zersetzt sie sich dagegen leicht, indem sich verschiedene Zersetzungsproducte namentlich Brenzsäuren bilden. An der Luft erhitzt lässt sie sich leicht entzünden.

Wird die krystallisirte Citronsäure in einer Retorte erhitzt, so schmilzt sie nach ihrem Wassergehalt und der Schnelligkeit des Erhitzens bei etwa 100° bis 130° C., und kommt ins Kochen indem sie Wasser abgiebt. Steigt die Temperatur nicht über 150° bis 160° C., so giebt der Rückstand beim Auflösen in Wasser grösstentheils wieder Citronsäure und etwas saure nicht krystallisirbare Mutterlauge. Wird die Citronsäure stärker als angegeben erhitzt, so entwickelt sich Kohlenoxyd und Kohlensäure bei etwa 175° C., und man bemerkt im Retortenhalse weisse Dämpfe von eigenthümlichem Geruch, diese enthalten hauptsächlich Aceton; bald condensiren sich im Retortenhals ölartige Streifen, die sich zu einer gelblichen sehr sauren Flüssigkeit verdichten, während Kohlensäure entweicht; der Rückstand besteht jetzt aus Aconitsäure (s. d. Art. Bd. I, S. 150). Bei steigender Temperatur, bei etwa 200° C. siedet diese, und es destillirt eine schwere sehr saure Flüssigkeit, welche in der trockenen Vorlage krystallinisch erstarrt, während Kohlensäuregas entweicht; das Destillat ist ein Gemenge von Itaconsäure und Citraconsäure (Citric- und Citribicsäure Baup's[2]), beide Zersetzungsproducte der Citronsäure. Der dicke schwarze Rückstand giebt nun bei fortgesetzter Destillation ein schwarzes Oel, zum Theil Citraconsäureanhydrid enthaltend, während zuletzt eine leichte lockere Kohle in der Retorte zurückbleibt; je allmäliger erhitzt wird und je langsamer die Temperatur daher steigt, desto weniger Kohle bleibt zurück (Robiquet).

Die bei der trockenen Destillation auftretenden Producte entstehen durch Zersetzung der Citronsäure in folgender Weise:

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure}} + 2\,HO$$

$$\underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure}} = \underbrace{C_{10}H_6O_8}_{\text{Itaconsäure}} + C_2O_4$$

$$\underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure}} = \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Citraconsäureanhydrid}} + C_2O_4 + 2\,HO.$$

Natürlich kann die Itaconsäure auch durch Verlust von Wasser in Citraconsäure übergehen. Das bei der Destillation auftretende Aceton kann neben Kohlensäure und Kohlenoxyd durch Zersetzung von Citronsäure, zum Theil auch von Aconitsäure entstehen (s. auch S. 104 Zersetzung durch Manganoxyde):

$$\underbrace{6(C_{12}H_8O_{14})}_{\text{Citronsäure}} = \underbrace{2(C_{12}H_6O_{12})}_{\text{Aconitsäure}} + 12\,C_2O_2 + \underbrace{3(C_6H_6O_2)}_{\text{Aceton}} + 3\,C_2O_4 + 18\,HO$$

$$\text{oder } \underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure}} = \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 2\,C_2O_4 + C_2O_2$$

[1]) Vierteljahresschrift; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 395.

[2]) Crasso, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 58. — Baup, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXI, p. 182.

Mit Bimsstein gemengt in einem Luftstrom erhitzt, liefert die Citronsäure schon bei 155° C. reine Kohlensäure; mit Platinmohr gemengt, erfolgt die gleiche Zersetzung bei etwa 165° C. (Millon und Reiset).

2) Durch Chlor. Chlorgas wirkt selbst im Sonnenlicht langsam auf eine concentrirte Lösung der Citronsäure ein; am besten ist es, so viel der concentrirten Lösung der Säure in eine grosse Flasche zu bringen, dass nur der Boden derselben bedeckt ist, und diese dann mit Chlorgas zu füllen. Unter Einwirkung des Sonnenlichts scheidet sich ein farbloser ölartiger Körper aus, dessen Menge immer zunimmt. Seine empirische Zusammensetzung ist $C_8\,Cl_8\,O_3$. Welche weitere Producte sich hierbei bilden, ist nicht untersucht, wahrscheinlich unter anderen Kohlensäure; eben so wenig ist das Atomengewicht und die Constitution dieses Körpers bekannt; vielleicht ist er eine Verbindung von 2 Aeq. Kohlensuperchlorür ($C_2\,Cl_3$) mit Kohlenchlorid ($C_2\,Cl_2$) und wasserfreier Oxalsäure ($C_2\,O_3$); nämlich $2\,(C_2\,Cl_3) + C_2\,Cl_2 + C_2\,O_3 = C_8\,Cl_8\,O_3$ (Berzelius). Laurent hatte dafür die Formel $C_{10}\,Cl_{10}\,O_4$ vorgeschlagen, er nahm folgende Zersetzung an:

$$C_{12}\,H_8\,O_{14} + 12\,Cl = C_{10}\,Cl_{10}\,O_4 + 6\,HO + 2\,HCl + C_2\,O_4.$$

Städeler[1]) macht darauf aufmerksam, dass die Formel $C_6\,Cl_6\,O_2$ die Zusammensetzung eben so gut ausdrücke, und dass dann dieses Oel als Sechsfach-gechlortes Aceton zu betrachten sein dürfte. Der Körper ist nicht hinreichend genau untersucht, um für die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel eine grössere Gewähr zu haben. Das Oel schmeckt brennend und süsslich, riecht reizend, hat bei 10° C. ein specif. Gewicht von 1,75, und destillirt zwischen 200° und 210° C. ohne Zersetzung; auf Papier macht es einen verschwindenden Fettfleck und röthet Lackmusspapier sehr langsam.

Mit Wasser geschüttelt, scheidet es sich unter + 6° C. daraus in blättrigen Krystallen aus, die sich bei + 6° C. über Schwefelsäure trocknen lassen. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, ihre Zusammensetzung ist $C_8\,Cl_8\,O_3 + 3\,HO$; oder $C_6\,Cl_6\,O_2 + 2\,HO$ nach Städeler. Bei + 15° C. aber schmelzen sie und verlieren bei dieser Temperatur ihr Krystallwasser, wobei das ursprüngliche Oel zurückbleibt.

Eine alkoholische Kalilösung wirkt unter heftiger Wärmeentwickelung zersetzend auf das Oel; wird eine weingeistige Lösung des Oels mit der weingeistigen kalischen Lösung gemengt, so erfolgt die Zersetzung unter schwacher Erwärmung, es bildet sich Chlorkalium, oxalsaures Kali und das Salz einer neuen Säure, der Bichloroxalsäure $= C_4\,Cl_2\,O_3$ oder $C_8\,Cl_4\,O_6$, eine Säure, der Berzelius wohl ungegründet diesen Namen gegeben hat; sie lässt sich ihrer Zusammensetzung nach als eine wasserfreie Bernsteinsäure ansehen, $C_8\,H_4\,O_6$, in welcher der Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Berzelius sieht die Säure an als eine Verbindung von $C_2\,Cl_2$, was er Oxalchlorid nennt, mit $C_2\,O_3$, wasserfreier Oxalsäure. Die Zersetzung des Oels ist hier folgende:

$$C_8\,Cl_8\,O_3 + 9\,(KO\,.\,HO) = \underbrace{KO\,.\,C_4\,Cl_2\,O_3}_{\text{Bichloroxals. Kali}} + \underbrace{2\,KO\,.\,C_4\,O_6}_{\text{Oxals. Kali}} + 6\,KCl + 9\,HO.$$

Die Bichloroxalsäure ist noch nicht im freien Zustande bekannt;

[1]) Pharm. Centralbl. 1853, S. 433; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 398.

das Kalisalz derselben krystallisirt aus der alkoholischen Flüssigkeit beim Zusammenbringen der Kalihydratlösung mit der Lösung des Oels $C_8\, Cl_8\, O_3$ in Weingeist, wenn die Flüssigkeiten nicht zu viel Alkohol enthielten. Durch Eintrocknen, Lösen in siedendem starken Alkohol und Umkrystallisiren kann das Salz rein erhalten werden. Es bildet seideglänzende Schuppen, löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt schwierig daraus. Wird die Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so fällt braunes Kohlensilber nieder, und aus dem Filtrat scheidet sich das Silber allmälig als ein Metallspiegel aus.

Lässt man das Chlorgas statt auf freie Citronsäure auf eine concentrirte Lösung des Natronsalzes einwirken, so erfolgt eine viel energischere Einwirkung, indem durch Bildung von Chlornatrium auch der Sauerstoff des Natrons neben Chlor zerlegend auf die Säure einwirkt. Die Flüssigkeit wird bald milchig, und es scheidet sich nach und nach ein ölartiger Körper aus, der im Anfange der Operation süsslich ätherartig riecht, aber bei weiterer Einwirkung einen scharfen unerträglichen Geruch annimmt; bald schiesst auch saures citronsaures Natron in Krystallen an; die übrig bleibende wässerige Lösung ist sauer; bei der Destillation derselben geht eine saure Flüssigkeit über, während der braune flüssige Destillationsrückstand Kochsalz, saures citronsaures Natron und eine braune huminartige Säure enthält. Aus dem Destillat scheidet sich bei der Neutralisation mit Natron noch etwas von dem Oel ab, wie es schon aus der ursprünglichen Lösung sich abgeschieden hat; aus der neutralen braunen wässerigen Flüssigkeit krystallisirt zuerst Chlornatrium, dann das Natronsalz einer organischen Säure, deren Silbersalz dieselbe empirische Zusammensetzung hat wie das bernsteinsaure Silberoxyd, $2\,AgO\,.\,C_8\,H_4\,O_6$, doch scheint es nicht damit identisch zu sein; es zersetzt sich am Licht wie in der Wärme leicht, und lässt sich nur unvollständig durch fractionirte Fällung von dem mit niederfallenden Chlorsilber trennen.

Das aus dem Destillat durch Sättigung mit Natron erhaltene Salzgemenge giebt nach dem Auskrystallisiren von Chlornatrium und dem Natronsalz der erwähnten Säure noch ein anderes Natronsalz, welches beim Verdampfen der Flüssigkeit als ein perlmutterglänzendes Pulver erhalten wird, aber noch nicht untersucht ist.

Das scharf riechende aus dem citronsauren Natron durch Chlor abgeschiedene Oel ist ein Gemenge von wenigstens drei verschiedenen Substanzen. Wird das Oel zuerst über Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt, so geht bei 60^0 bis 66^0 C. zuerst Chloroform über; der Rückstand kommt dann bei 188^0 bis 190^0 C. wieder ins Sieden, und es geht bei dieser Temperatur die grösste Menge des Oels über; zuletzt destillirt dann noch bei 200^0 C. ein Oel über, welches ein Gemenge zu sein scheint des bei 190^0 C. flüchtigen Oels mit dem Oel $C_8\, Cl_8\, O_3$, wie es aus freier Citronsäure entsteht; es bleibt nur ein sehr geringer Rückstand.

Das Oel, welches bei 190^0 C. übergeht, hat die empirische Formel $C_{10}\, Cl_8\, O_4$. Es ist farblos, dünnflüssig, hat einen höchst stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch wie Senföl, schmeckt brennend, hat ein specif. Gewicht von 1,66 bei 15, raucht an der Luft nur, wenn es noch Salzsäure enthält. Mit Wasser verbindet sich das Oel nicht; bei Einwirkung einer weingeistigen Auflösung von Kali wird es

zerlegt und bildet hierbei auch Bichloroxalsäure, wie das Oel $C_8 Cl_8 O_8$, welches durch Chlor und freie Citronsäure entstand (Plantamour[1]).

3) Durch Phosphorperchlorid. Vollkommen trockene Citronsäure mit 3 Aeq. Phosphorperchlorid gemengt, färbt sich beim langsamen Erwärmen zuerst schwach rosenroth und wird endlich zu einem krystallinischen Brei; beim stärkeren Erhitzen wird die Flüssigkeit dunkel kirschroth, während die Krystalle wieder verschwinden. Lässt man nun erkalten, so bilden sich wieder Krystalle; um diese von der Mutterlauge zu trennen, setzt man die zwei- bis dreifache Menge wasserfreien Schwefelkohlenstoff hinzu, der die rothgefärbte Mutterlauge löst, während die Krystalle nach dem Abwaschen mit Schwefelkohlenstoff ungefärbt zurückbleiben.

Die Mutterlauge enthält, nach Pebal, neben unzersetztem Phosphorchlorid Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Citronylchlorid, zugleich aber auch Aconitylchlorid, letzteres besonders dann reichlicher, wenn sehr stark erhitzt wurde; das Citronylchlorid, wahrscheinlich $C_{12} H_5 O_8 . Cl_3$, ist nicht isolirt; Pebal schliesst auf sein Vorhandensein in der Mutterlauge daraus, dass diese beim Zusammenbringen mit Wasser neben Phosphorsäure Citronsäure liefert (zugleich Aconitsäure aus Aconitylchlorid).

Auch die Oxychlorcitronsäure konnte nicht rein erhalten werden, sie enthielt immer noch Phosphorchlorid; sie ist wahrscheinlich im reinen Zustande $C_{12} H_8 O_{12} . Cl_2$; die Analyse der nicht reinen Säure gab die Formel $C_{12} H_6 O_{12} . Cl_2$; die Krystalle der Säure zerfliessen an der Luft unter Bildung von Citronsäure und Salzsäure; beim Zusammenbringen mit Wasser erfolgt diese Zersetzung rasch unter heftiger Entwickelung von Salzsäure. Die krystallisirte Säure für sich bei 100° C. in einem trockenen Luftstrom erhitzt, verliert fast alles Chlor als Chlorwasserstoff, der Rückstand schmilzt und erstarrt beim Erkalten zu einer halbkrystallinischen Masse, aus deren Lösung in Wasser Aconitsäure krystallisirt.

Auf Ammoniak und Anilin wirkt die Oxychlorcitronsäure sehr energisch zersetzend ein, so dass sich hier leicht die Masse in Folge weiter gehender Zersetzung schwärzt, bei Einwirkung auf Anilin bildet sich neben anderen Producten Aconitodianil (Pebal[2]).

4) Durch Salzsäure. Beim längeren Erhitzen mit Salzsäure geht die Citronsäure in Aconitsäure über, durch Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Aether lässt diese sich von der unveränderten Citronsäure trennen (Dessaignes[3]).

5) Durch Brom[4]). Wird Brom zu einer concentrirten Lösung von citronsaurem Kali (das Baryt- und Natronsalz verhalten sich gleich) nach und nach hinzugesetzt, so wirkt es heftig zerlegend ein; es wird entfärbt und es entwickelt sich reine Kohlensäure. Das Brom wird so lange hinzugesetzt, bis die Lösung roth bleibt, und durch vorsichtigen Zusatz von Kalihydrat dann der Ueberschuss von Brom fortgenommen, worauf ein farbloses Oel niederfällt. Dieser Körper ist ein Gemenge

---

[1]) Berzelius' Jahresber. Bd. XXVI, S. 428. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 67; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 458. — [3]) Compt. rend. T. XLII, p. 494 u. 524; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 463. — [4]) Cahours, Annal. de phys. et de chim. [3.] T. XIX, p. 488; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 62; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 350; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 501.

von drei verschiedenen Substanzen, einem flüchtigen Oel, dem Bromoform, einer krystallinischen Substanz, dem Bromoxaform, und einem dritten Körper, der sich nur in geringer Menge bildet und von den ersten beiden nicht leicht vollständig gereinigt werden kann, daher noch nicht untersucht ist. Wird das rohe Oel mit Wasser gewaschen, und dann vorsichtig damit destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen Bromoform, C_2HBr_3, über, welches sich aus dem Wasser als ein Oel von 2,90 specif. Gewicht abscheidet.

Die Destillation wird fortgesetzt, bis bei Verdichtung der Wasserdämpfe sich nur noch geringe Mengen Oel abscheiden. Im Destillationsgefäss ist jetzt Wasser und ein schweres Oel enthalten, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieses Oel ist das Bromoxaform. Es wird zuerst mit Wasser abgewaschen, und dann aus Alkohol krystallisirt. Seine Zusammensetzung ist $C_6HBr_5O_4$; es lässt sich annehmen, dass dieser Körper auf folgende Art entsteht:

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsäure}} + 2HO + 14Br = 6CO_2 + 9HBr + \underbrace{C_6HBr_5O_4}_{\text{Bromoxaform.}}$$

Das Bromoxaform krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln, es ist unlöslich in Wasser, löst sich besonders in der Wärme in starkem oder wasserfreiem Alkohol, sowie in Aether oder Holzgeist.

Es schmilzt bei 75° C., bei höherer Temperatur sublimirt es in langen glänzenden Nadeln, ein Theil wird dabei aber zersetzt unter Entwickelung von Brom.

Mässig starke Salpetersäure zersetzt das Bromoxaform nicht in der Kälte, in der Wärme löst sich ein kleiner Theil, der beim Erkalten wieder in Nadeln krystallisirt, während der grössere Theil ohne sich zu lösen schmilzt und beim Erkalten erstarrt.

Einfach-Schwefelsäurehydrat löst bei gelinder Wärme ein wenig Bromoxaform; bis zum Sieden damit erhitzt wird es zersetzt, es bilden sich Bromdämpfe, und ein ölartiger Körper scheidet sich ab.

Concentrirte Kalilösung zersetzt das Bromoxaform in der Wärme vollständig, es bildet sich Bromkalium, oxalsaures Kali und Bromoform scheidet sich als Oel ab:

$$\underbrace{C_6HBr_5O_4}_{\text{Bromoxaform}} + 4KO = \underbrace{2KO.C_4O_6}_{\text{Oxalsäure}} + 2KBr + \underbrace{C_2HBr_3}_{\text{Bromoform.}}$$

Dieser Zersetzung gemäss ist der Name des Körpers gewählt (Cahours).

6) Durch concentrirte Schwefelsäure. Bringt man trockene Citronsäure in concentrirte Schwefelsäure, so löst sie sich in etwa 12 Thln. schon in der Kälte vollständig auf; wird die Temperatur auf 40° C. gehalten, so entwickelt sich reines Kohlenoxydgas, über 50° C. ist es gemengt mit Kohlensäure, zugleich zeigt sich der Geruch von Aceton; über 75° C. bildet sich ausschliesslich Kohlensäure. Die auf 100° C. erwärmte Flüssigkeit ist röthlich; mit Natron neutralisirt scheidet sich daraus ein harzähnlicher Körper, und die Flüssigkeit enthält dann, neben schwefelsaurem Natron, das unkrystallisirbare Natronsalz einer gepaarten Schwefelsäure, welches durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird, mit Kali, Baryt, Strontian aber lösliche unkrystallisirbare Salze bildet (Robiquet).

Es wird auch angegeben, dass bei Einwirkung der Schwefelsäure gleichzeitig Essigsäure entstehe.

Mit einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, giebt die Citronsäure je nach Temperatur und Dauer der Wirkung den Aether von Citronsäure, Aconitsäure oder Citraconsäure.

7) Verdünnte Salpetersäure wirkt selbst beim Sieden nicht zersetzend auf Citronsäure ein; concentrirte Salpetersäure oxydirt sie beim Sieden unter Bildung von Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure; nach Westrumb bildet sich bei Anwendung von viel Salpetersäure nur Essigsäure und keine Oxalsäure.

8) Durch Manganoxyde. Reines und fein vertheiltes Manganhyperoxyd, namentlich künstlich dargestelltes, wirkt beim Erwärmen leicht zersetzend auf Citronsäure ein. Manganhyperoxyd und Schwefelsäure oxydiren die Säure leicht, hierbei soll Kohlensäure und Ameisensäure entstehen, nach Péau de St. Gilles entsteht Kohlensäure und Aceton; um letzteres zu erhalten wurden in vier bis fünf Operationen je 20 bis 25 Grm. Citronsäure, 100 Grm. Braunstein und 120 Grm. Schwefelsäure mit 700 bis 800 Grm. Wasser gemischt destillirt. Der Versuch ergab, dass sich auf 2 Atome Citronsäure 17 bis 18 Aeq. Kohlensäure entwickeln; die Zersetzung ist dann folgende:

$$\underbrace{2\,C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsäure}} + 2\,HO + 20\,O = \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 18\,CO_2 + 12\,HO.$$

Die Citronsäure enthält nämlich die Elemente von Aceton, Oxalsäurehydrat und Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsäure}} = \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} + C_2O_4.$$

Uebermangansaures Kali (Chamäleon) wirkt mit Schwefelsäure versetzt ganz ähnlich auf Citronsäure zersetzend ein, wie Braunstein und Schwefelsäure, aber auch erst bei etwa 80° C.; die Hauptproducte sind hierbei auch Kohlensäure und Aceton; wendet man kleine Mengen Citronsäure und grosse Mengen Chamäleon an, so bildet sich ein die Augen und die Respirationsorgane stark angreifender Körper, und eine flüchtige Säure. Der erstere Körper steht dem Acroleïn sehr nahe, reducirt das übermangansaure Kali schon in der Kälte uud bräunt sich mit Alkalien; die flüchtige Säure ist der Acrylsäure ähnlich. Ob diese Producte secundäre sind, und erst aus dem Aceton entstehen, ist nicht nachgewiesen. Beim Erhitzen mit verdünnter Säure und übermangansaurem Kali nimmt 1 At. Citronsäure ($C_{12}H_8O_{14}$) je nach der Temperatur und den Verhältnissen 12 bis 15 Aeq. Sauerstoff auf, bei abwechselnd saurer und alkalischer Lösung 16 Aeq., also niemals so viel um sie vollständig in Wasser und Kohlensäure (18 Aeq.) zu verwandeln (Péau de Saint-Giles[1]).

9) Durch Jodsäure. In wässeriger Lösung oxydirt diese Säure erst nach längerem Kochen einen Theil der Citronsäure zu Kohlensäure (Millon[2]).

10) Durch Kalihydrat. Beim Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat zerfällt die Citronsäure in Oxalsäure und Essigsäure (Liebig).

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} + 2\,.\,\underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}}$$

---

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 554; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 466; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 585. — [2]) Compt. rend. T. XIX, p. 271.

Schmelzendes Kalium oder Natrium zerstört die Säure unter Abscheidung von Kohle ohne Feuerentwickelung.

11) Durch verschiedene Metalloxyde. Bleihyperoxyd zersetzt die vollkommen getrocknete Säure beim schnellen Zusammenreiben bei etwa 23° C. unter starker Wärmeentwicklung, so dass die Masse glühend wird, wobei sich Blei und Bleioxyd bilden.

Vanadsäure wird durch Citronsäure zu Vanadoxyd reducirt. Wässerige Citronsäure verwandelt Quecksilberoxyd unter lebhaftem Aufbrausen in eine weisse feste nicht näher untersuchte Masse (Vauquelin).

Goldchlorid wird durch die wässerige Säure so wie durch ihre Salze ohne Aufbrausen reducirt.

12) Anilin zersetzt sich beim Erhitzen mit Citronsäure leicht unter Bildung von Aniliden (s. Bd. I, S. 1096).

13) Durch Fermente. Ein wässeriger Aufguss von Mandelkleie zerlegt die Lösung von citronsaurem Kali leicht, sie gährt, und es bildet sich kohlensaures Kali (Buchner[1]).

Citronsäure an Kalk gebunden zersetzt sich leicht in der Wärme bei Gegenwart von Ferment, so wenn man rohen Citronsaft mit Kalk sättigt, oder wenn man reinen citronsauren Kalk mit Bierhefe versetzt; die Gährung beginnt bei 30° bis 35° C. in 1 oder 2 Tagen, es entwickelt sich bis zu Ende der Gährung Kohlensäure und Wasserstoffgas, und es bildet sich ein Gemenge von buttersaurem und essigsaurem Kalk[2]):

$$\underbrace{4\,(C_{12}\,H_8\,O_{14})}_{\text{Citronsäure}} + 4\,HO = \underbrace{3\,(C_4\,H_4\,O_4)}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{2\,(C_8\,H_8\,O_4)}_{\text{Buttersäure}} + 10\,(C_2\,O_4) + 8\,H.$$

Eine Lösung von 1 Thl. Citronsäure mit überschüssiger Kreide und $^1/_4$ Thl. trockenem frischen Käse versetzt, geht bei einer Temperatur zwischen 26° und 38° C. bald in Gährung über, es entwickelt sich Kohlensäure und Wasserstoff, zuerst mit vorherrschender Kohlensäure (2 : 1), später mit vorherrschendem Wasserstoff (1 : 3). Die Flüssigkeit enthält keine Bernsteinsäure. Wird die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt, so erhält man ein Natronsalz, welches nicht krystallisirt, Mit Schwefelsäure destillirt, wird ein saures Destillat erhalten, welches den Geruch der flüchtigen fetten Säuren zeigt. Diese Säure giebt mit Silberoxyd ein in heissem Wasser lösliches Salz, welches sich am Licht hält, beim Auflösen in siedendem Wasser sich jedoch färbt. Die mit 1 Aeq. Silberoxyd verbundene Säure gab die Zusammensetzung $C_5H_4O_3$; $C_{10}\,H_8\,O_6$ ist vielleicht $C_4\,H_3\,O_3 + C_6\,H_5\,O_3$ (Essigsäure + Propionsäure), also eine gepaarte Säure, ähnlich der Butteressigsäure von Nöllner. Ob die Propionessigsäure sich durch wiederholte Destillation oder durch Krystallisation der Salze zerlegen lässt in Essigsäure und Propionsäure, ist noch nicht untersucht (How[3]). *Fe.*

Citronsaure Salze.

Citrates[4]). Die Citronsäure ist eine dreibasische Säure, sie bildet mit den Basen RO drei Reihen Salze:

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 204; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 473; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1851. S. 376. — [2]) Personne, Compt. rend. de l'acad. T. XXXVI, S. 197. — [3]) Quart. Journ. chem. Soc. T. V, p. 1; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 208; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 469.

[4]) Berzelius, Gilb. Annal. Bd. XL, S. 248; Annal. de chim. et de phys. [3.]

1) neutrale Salze: $3\,RO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$; 2) anderthalbsaure Salze: $\left.\begin{matrix}2\,RO\\ HO\end{matrix}\right\}C_{12}H_5O_{12}$ und 3) dreifachsaure Salze: $\left.\begin{matrix}RO\\ 2\,HO\end{matrix}\right\}C_{12}H_5O_{11}$. Die neutralen Salze enthalten oft noch 1 Aeq. Krystallwasser, $3\,RO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + HO$, welche sie meistens bei 100° C. noch nicht verlieren; Berzelius betrachtete diese Salze als neutrale wasserfreie citronsaure Salze, $RO\,.\,C_4H_2O_4$ [$= \frac{1}{3}(3\,RO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + HO)$]; er selbst zeigte aber, dass diese Salze bei einer höheren Temperatur Wasser abgeben, und dass dennoch das trockene Salz beim Auflösen in Wasser nur Citronsäure liefere. Es ist also Thatsache, dass viele trockene citronsaure Salze den organischen Körper $C_{12}H_5O_{11}$, und nicht $C_{12}H_6O_{12} = 3\,(C_4H_2O_4)$ enthalten; Berzelius hat, um das Princip der einbasischen Säure zu retten, diese Thatsache so zu erklären gesucht, dass die trockenen Salze: $3\,RO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$, Gemenge seien von von 2 At. citronsaurem Salz, $2\,(RO\,.\,C_4H_2O_4)$ und 1 At. aconitsaurem Salz $RO\,.\,C_4HO_3$ (s. S. 107). Es ist nun, abgesehen von anderen Gründen, nicht recht einzusehen, warum beim Erhitzen der Salze immer nur genau $\frac{1}{3}$ der Säure in Aconitsäure übergeht. Jetzt nimmt man daher allgemein die neutralen citronsauren Salze $= 3\,RO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$ an, und die Citronsäure als eine dreibasische Säure.

Die Citronsäure ist eine starke Säure, sie sättigt die Basen vollständig, zersetzt die kohlensauren und essigsauren Salze leicht, löst bei Gegenwart von Wasser Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung. Die Citrate der reinen Alkalien, die neutralen wie die sauren, sind in Wasser löslich, zum Theil leicht löslich.

Die neutralen Citrate der Erdalkalien, der Erden und vielen schweren Metalloxyde, wie Blei, Silber, Quecksilber, sind in Wasser schwer löslich, die betreffenden Salze werden daher durch die citronsauren Alkalien gefällt; die Niederschläge lösen sich in verdünnten Säuren, viele auch in Citronsäure, häufig schon in überschüssigem Fällungsmittel. Andererseits bilden die citronsauren Alkalien mit vielen citronsauren Salzen in Wasser lösliche Doppelsalze, in denen oft die gewöhnlichen Reagentien die Basen nicht anzeigen. So hindern die citronsauren Alkalien z. B. die Fällung von Eisenoxyd, Chromoxyd, Thonerde und ihrer phosphorsauren Salze durch Ammoniak; Magnesiahydrat und phosphorsaures Magnesia-Ammoniak wird auch bei Gegenwart von Citraten gefällt, aber nicht kohlensaure oder phosphorsaure Magnesia; Eisenoxydsalze werden bei Gegenwart von citronsaurem Natron durch Ferrocyankalium tief gelb, aber erst bei Zusatz von viel Salzsäure bildet sich Berlinerblau. Ferner zeigt sich, dass die Bleisalze, Zink, Nickel und Kobaltsalze, Wismuthsalze, Zinnoxydul- und Zinnoxydsalze, die Chromsäure und andere Verbindungen durch viele Reagentien bei Gegenwart von citronsaurem Alkali nicht gefällt werden. Selbst Barytsalze werden durch Schwefelsäure, so wie Schwefelsäure durch Barytsalze bei Gegenwart von citronsaurem Alkali nicht oder nicht vollständig gefällt; freie Citronsäure hindert dagegen die Fällung nicht. In einer Lösung von $3\,NaO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 3\,(NaO\,.\,SO_3)$

T. LXVII, p. 303; Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 281; XLVII, S. 309; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 86; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 350; Bd. XVII, S. 177. — Liebig, Anal. d. Chem. u. Pharm. Bd. V, S. 134; Bd. XVI, S. 151; Bd. XLIV, S. 57. — Heldt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 57.

giebt salpetersaurer Baryt keine bleibende Niederschläge, bei Gegenwart von mehr schwefelsaurem Salz tritt sogleich eine Trübung ein. Bei Siedhitze oder bei Zusatz von Salzsäure, Essigsäure, Weinsäure oder Oxalsäure oder von überschüssigem salpetersauren Baryt tritt die Fällung vollständig ein. Das Gemenge von citronsaurem und schwefelsaurem Natron verhält sich gegen salpetersauren Strontian oder Blei wie gegen Barytsalz; schwefelsaures Blei löst sich sogar in citronsaurem Natron auf. Citronsaures Natron giebt auch erst mit überschüssigem Chlorcalcium beim Kochen einen Niederschlag, bei weniger Chlorcalcium bildet sich ein durch Erhitzen nicht zerlegbares Doppelsalz. Spiller[1]), der diese Verhältnisse sehr ausführlich beobachtet hat, ist der Ansicht, dass sich hier ein unzerlegbares Doppelsalz von der Zusammensetzung $3\,NaO \,.\, C_{12}H_5O_{11} + 3\,(NaO \,.\, SO_3)$ bilde, in welchem aber die Schwefelsäure auch durch äquivalente Mengen anderer Säuren, z. B. Kohlensäure, Phosphorsäure u. dergl., ersetzt werden könne.

Die citronsauren Salze zersetzen sich beim Erhitzen bei höchstens 230° C.; und entwickeln brenzliche Säure; mit Schwefelsäure erhitzt, geben sie Kohlenoxyd und Essigsäure; mit Chlor und Brom werden sie leicht zersetzt (s. S. 100 bis 103); im feuchten Zustande zerfallen sie leicht durch Gährung, die gelösten citronsauren Alkalien schimmeln leicht. Werden die trockenen neutralen citronsauren Salze ($3\,RO \,.\, C_{12}H_5O_{11}$) durch wässerige Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so bildet sich nur Citronsäurehydrat; erfolgt die Zersetzung durch wasserfreies Chlorwasserstoffgas in reinem Alkohol bei Abschluss allen Wassers, so bildet sich, nach Berzelius, ein Gemenge von Citronsäurehydrat und Aconitsäurehydrat; er giebt hierfür folgendes Schema:

$$3\,RO \,.\, C_{12}H_5O_{11} + 3\,HCl$$
$$= 3\,RCl + \underbrace{2\,.\,(HO \,.\, C_4H_2O_4)}_{\text{Citronsäurehydrat}} + \underbrace{HO \,.\, C_4HO_3}_{\text{Aconitsäurehydrat.}}$$

Das ist die nämliche Zersetzung, welche die Säure durch Kochen mit wässeriger Salzsäure, so wie für sich bei höherer Temperatur erleidet. Daher liegt hier in der Bildung von Aconitsäure kein Beweis, wie Berzelius wollte, dass das trockene Salz schon Aconitsäure enthielt; denn sonst wäre nicht einzusehen, warum beim Auflösen in Wasser nicht auch Aconitsäure frei wird, da die Salze dieser Säure sich unzersetzt in Wasser lösen.

Die citronsauren Salze sind hauptsächlich früher von Berzelius, dann von Liebig, zuletzt von Heldt untersucht; Heusser hat die krystallographischen Verhältnisse mehrerer citronsaurer Salze beschrieben.

Citronsaures Aethyloxyd: $3\,C_4H_5O \,.\, C_{12}H_5O_{11}$. Dieser von Thénard zuerst dargestellte Aether ist nach Malaguti[2]) und Heldt[3]) $3\,C_4H_5O \,.\, C_{12}H_5O_{11} + HO$; nach Dumas hat er die oben angegebene Zusammensetzung, die von Pebal in neuester Zeit bestätigt wurde. Nach Malaguti erhält man den Citronsäureäther, indem 90 Theile krystallisirte Citronsäure, 110 Thle. Alkohol von 0,814 specif.

---

[1]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. X, p. 110; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 99; Journ. de pharm. [3.] T. XXXIII, p. 54; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 569. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIII, p. 197; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 267. — [3]) Ebend. Bd. XLVII, S. 195.

Gewicht und 50 Thle. Schwefelhydrat mit einander gemischt und so lange in einer Retorte erwärmt werden, bis Aethyloxyd überzugehen anfängt; bei diesem Zeitpunkt mischt man den Rückstand mit Wasser, wo citronsaures Aethyloxyd in Gestalt eines ölartigen Körpers zu Boden fällt; durch Waschen mit Wasser wird er von der freien Säure, durch Auflösung in Alkohol und Behandlung mit Blutkohle von färbenden Materien befreit. Aus der Auflösung in Alkohol bleibt er nach dem Verdunsten rein zurück.

Man kann diesen Aether darstellen durch Auflösen von Citronsäure in starkem Alkohol und Sättigen der Lösung mit trockenem Salzsäuregas; die Lösung wird auf dem Wasserbade verdampft, dann mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet (Heldt).

Da nach dieser Weise viel Aether wegen seiner Löslichkeit verloren geht, so dass von 100 Grm. Säure kaum 6 Grm. Aether erhalten werden, so ist es vortheilhafter, die in starkem Alkohol gelöste Citronsäure durch Hineinleiten von Salzsäuregas zuerst zu ätherificiren, die Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Natron zu sättigen und darauf mit Aether zu schütteln; die Lösung wird an der Luft oder im Vacuum verdampft und, um die gelösten Salze zu entfernen, nochmals in Aether gelöst, worauf beim Verdampfen an der Luft reiner Citronsäureäther zurückbleibt, etwa $^4/_5$ vom Gewicht der angewandten Citronsäure betragend (Demondesir[1]).

Der Citronsäureäther ist eine ölartige Flüssigkeit von schwachem dem Olivenöl ähnlichen Geruch und unangenehm bitterem Geschmack, von 1,142 specif. Gew.; er färbt sich bei 270^0 C., kommt bei 283^0 C. ins Sieden, wobei ein grosser Theil zersetzt wird; neben unzersetztem citronsauren Aethyloxyd gehen hierbei ein brauner ölartiger Körper (Citraconsäure), Alkohol und brennbare Gase über; im Rückstande bleibt Kohle. Durch Chlorgas und Brom erleidet er keine merkliche Veränderung, Jod scheint eine chemische Verbindung damit einzugehen. In der Kälte lösen Schwefelsäurehydrat, Salpetersäure und Salzsäure das citronsaure Aethyloxyd auf; durch Zusatz von Wasser wird es ohne Veränderung wieder gefällt, beim Erwärmen der Auflösungen tritt Zersetzung ein.

Das citronsaure Aethyloxyd wird bei Einwirkung von Ammoniak nach längerer Zeit zersetzt unter Bildung von Citronamid.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Lösung von Citronsäure in Alkohol bildet sich auch saures citronsaures Aethyloxyd, vielleicht, nach der Angabe von Demondesir, mehrere Verbindungen der Art; Einzelheiten über ihre Eigenschaften u. s. w. sind noch nicht bekannt.

Citronsaures Ammoniumoxyd. Ein Ammoniaksalz mit 3 Aeq. Ammoniak ist noch nicht dargestellt; aus einer Lösung von Citronsäure in Weingeist scheiden sich beim Sättigen mit Ammoniakgas ölartige Tropfen ab, die nicht krystallisiren. Eine mit Ammoniak überättigte Lösung von Citronsäure giebt beim Verdampfen immer anderthalbsaures citronsaures Ammoniumoxyd: $2\,NH_4O \cdot HO \cdot C_{12}H_5O_{11}$. Das Salz ist dimorph; es krystallisirt aus einer concentrirten Lösung

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII, p. 227; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 302; Pharm. Centralbl. 1851. S. 786.

in rhomboidischen mit einander verwachsenen Prismen; beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung in der Winterkälte krystallisirt es in klinorhombischen Prismen. Die beiderlei Krystalle haben die gleiche Zusammensetzung und zeigen das gleiche Verhalten; sie werden an der Luft feucht, schmecken sauer, hintennach bitter, lösen sich leicht in Wasser und beim Sieden in Weingeist; aus der letztern Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in ölartigen Tropfen aus. Bei 100° C. verliert dasselbe nichts an Gewicht.

Dreifachsaures Salz, $NH_4O . 2HO . C_{12}H_5O_{11}$, entsteht, nach Heusser[1]), wenn 1 Thl. Citronsäure mit Ammoniak neutralisirt, dann noch 2 Thle. Citronsäure zugesetzt werden, es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in triklinometrischen Prismen.

Citronsaures Antimonoxyd-Kali: $SbO_3 . C_{12}H_5O_{11} . 3KO . C_{12}H_5O_{11} + 5HO$. Man neutralisirt 1 Thl. Citronsäure mit Kali, setzt dann 1 Thl. Säure hinzu und kocht mit Antimonoxyd. Das Filtrat giebt beim Abdampfen dieses Salz in weissen glänzenden zu Büscheln vereinigten säulenförmigen Krystallen, die sich in Wasser lösen; die Lösung wird durch Säuren zersetzt. Die Krystalle verlieren das Wasser bei 190° C. Durch Fällen der wässerigen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd fällt ein citronsaures Antimonoxyd-Silberoxyd nieder: $SbO_3 . 2 AgO . C_{12}H_5O_{11}$ (Thaulow).

Citronsaurer Baryt. 1) Neutrales Salz: $3 BaO . C_{12}H_5O_{11} + 3 HO$. Wird gelöstes citronsaures Natron in eine Auflösung von Chlorbarium getropft, so löst sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder auf, aber bald gesteht die Masse gallertartig und wird beim Kochen nicht krystallinisch. Wird aber die Lösung des Niederschlags in citronsaurem Natron gekocht, so scheidet sich das Barytsalz krystallinisch ab und löst sich dann in der Kälte nicht mehr auf. Zuerst bildet sich ein lösliches Doppelsalz, nach Spiller wahrscheinlich (s. oben) $3 NaO . C_{12}H_5O_{11} + 3 BaO . C_{12}H_5O_{11}$.

Das Barytsalz bildet sich beim Neutralisiren von Citronsäure mit Barytwasser, der flockige Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch.

Der citronsaure Baryt ist ein weisses Pulver, nur wenn er kalt gefällt wird in Wasser etwas löslich und zwar leichter in der Kälte als beim Sieden; er löst sich leicht in verdünnten Säuren, auch in Citronsäure und in citronsauren Alkalien, aus sauren Lösungen wird er durch Ammoniak nur beim Sieden wieder gefällt.

Bei 100° C. verliert das Salz etwa die Hälfte seines Krystallwassers, bei 150° C. hat es 6 Aeq. (11,9 Proc.) verloren, erst bei 200° C. getrocknet ist es wasserfrei, nimmt dann beim Uebergiessen mit Wasser wieder 1 Aeq. auf.

2) Anderthalbsaures Salz ist noch nicht rein dargestellt, man erhält aber leicht Gemenge desselben mit neutralem Salz.

$5 BaO . HO . 2 (C_{12}H_5O_{11}) + 7 HO$, wohl als eine Verbindung von $3 BaO . C_{12}H_5O_{11}$ mit $2 BaO . HO . C_{12}H_5O_{11}$ zu betrachten, bildet sich beim Digeriren des ersten Salzes mit weniger Citronsäure als zu seiner Lösung erfordert wird, oder wenn eine siedendheisse Lösung von Chlorbarium und Citronsäure mit einer heissen Lösung von citronsaurem Natron versetzt wird, so lange sich der entstehende Niederschlag wieder löst, worauf es sich beim Erkalten abscheidet. Es ist ein

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 112.

leichtes krystallinisches Pulver, geschmacklos, verliert bei 100° C. kein Wasser, bei 160° C. gehen 7 Aeq. fort.

3) Ein anderes saures Salz, $12 BaO . 3 HO . 5 (C_{12} H_5 O_{11}) + 5 HO$, bildet sich, nach Berzelius, wenn essigsaurer Baryt mit Citronsäure vermischt wird, bis sich der Niederschlag nicht mehr löst; beim Abdampfen der Flüssigkeit scheidet das Salz sich krystallinisch aus.

4) Dreifachsaurer citronsaurer Baryt bildet sich beim Lösen von 1 Aeq. kohlensaurem Baryt in 1 Aeq. Citronsäure; beim Verdampfen der Lösung wird eine gummiähnliche Masse erhalten, in der auch einzelne Krystallisationspunkte sich bilden, bei Zusatz von Wasser löst sich Alles schnell auf.

Citronsaure Beryllerde ist ein gummiartiges in Wasser lösliches Salz.

Citronsaures Bleioxyd, 1) Neutrales Salz: $3 PbO . C_{12} H_5 O_{11}$. Man fällt neutrales citronsaures Natron mit essigsaurem Bleioxyd, bis der anfangs sich wieder lösende Niederschlag bleibend wird; er enthält noch essigsaures Bleioxyd, das ihm durch Waschen mit Alkohol entzogen werden kann; beim Waschen mit Wasser wird auch Säure entzogen, so dass basisches Salz zurückbleibt. Am besten mischt man die Salze in alkoholischen Lösungen und wäscht auch mit Alkohol aus. Das neutrale Salz ist, wenn heiss gefällt, ein weisses körniges Pulver. Wenn das Salz mit freier Citronsäure und überschüssigem Bleizucker gefällt wird, so ist es schwer in Ammoniak, leicht in citronensaurem Ammoniak löslich; bleibt überschüssige Citronsäure in der Flüssigkeit, so löst es sich auf Zusatz von Ammoniak leicht, weil sich dann citronsaures Ammoniak bildet; es löst sich auch in vielen anderen Ammoniaksalzen, wie in bernsteinsaurem Ammoniak, in Salmiak und grösstentheils in kohlensaurem Ammoniak. Das Salz enthält 1 Aeq. Krystallwasser, das bei 120° C. entweicht.

Durch Digeriren mit Ammoniak wird dem Salz Säure entzogen und basisches Salz gebildet; wird es einige Tage bei Abschluss der Luft mit Ammoniak in Berührung gelassen, so bleibt ein weisses voluminöses, in Wasser unlösliches Pulver zurück, $5 PbO . C_{12} H_5 O_{11} + 3 HO$, welches bei 100° C. 3 Aeq. Wasser verliert (Heldt).

Wird das frisch gefällte neutrale Salz mit Bleiessig digerirt, so bleibt ein weisses nicht krystallinisches in Wasser unlösliches Pulver: $6 PbO . C_{12} H_5 O_{11} + HO$ (Berzelius).

2) Anderthalbsaures Salz, $2 PbO . HO . C_{12} H_5 O_{11} + 2 HO$, bildet sich beim Digeriren des neutralen Salzes mit freier Citronsäure, oder wenn man eine heisse Lösung von Bleizucker zu einer heissen verdünnten Lösung von Citronsäure langsam hinzusetzt, so lange der Niederschlag sich wieder löst. Heldt stellt ein solches Salz dar durch Digeriren des neutralen Salzes mit concentrirter Lösung von Citronsäure; es ist ein weisses schweres Krystallpulver, über Schwefelsäure getrocknet $= 3 PbO . C_{12} H_5 O_{11} + 2 PbO . HO . C_{12} H_5 O_{11} + HO$. Durch Erkalten erhält man das Salz in Körnern, beim Verdampfen in durchsichtigen kleinen Prismen. Es ist löslich in Wasser, zersetzt sich aber dabei; auch Ammoniak löst das Salz, es setzt sich aber nach einiger Zeit neutrales Salz ab.

Durch Digeriren von neutralem Salz mit Citronsäure erhält man Gemenge oder Verbindungen von neutralem und anderthalbsaurem Salz (setzt man die Säure zum Bleisalz, so bildet sich basisches Salz).

Ein dreifachsaures Bleisalz ist noch nicht dargestellt.

Citronsaures Bleioxyd-Ammoniumoxyd. Eine Lösung von citronsaurem Bleioxyd und Ammoniak hinterlässt bei dem Verdampfen eine gummiähnliche Masse, welche sich nur theilweise wieder in Wasser löst.

Das anderthalbsaure Salz in Ammoniak gelöst, giebt beim freiwilligen Verdunsten eine Gallerte, welche zu einem Gummi eintrocknet, das beim Auflösen in Wasser ein ammoniakhaltendes Salz in perlmutterglänzenden Schuppen zurücklässt.

Die Salze verlieren das Ammoniak auch nicht im Vacuum.

Citronsaures Ceroxydul. Die Ceroxydulsalze geben mit citronsauren Alkalien einen weissen nicht in Wasser löslichen Niederschlag, der sich in Citronsäure löst; die Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine lösliche amorphe Masse, welcher Weingeist unter Zurücklassung von unlöslichem Salz freie Säure entzieht (Berzelius).

Citronsaures Chromoxyd. Durch Lösen von Chromoxydhydrat in Citronsäure erhält man eine röthliche Lösung, welche beim Abdampfen grüne Krystalle giebt.

Citronsaures Chromoxyd-Kali, $Cr_2O_3 . KO . C_{12}H_5O_{11} + 4 HO$, wird durch Behandeln von saurem chromsauren Kali mit Citronsäure erhalten. Das Kali lässt sich in diesem dem entsprechenden Oxalsäuresalz analogen Salz durch andere Basen ersetzen (Malaguti[1]).

Citronsaures Chromoxydul(?) wird beim Fällen von Chromchlorür mit neutralem citronsauren Kali als ein violettrother Niederschlag erhalten, der in Wasser sich mit dunkelgrüner Farbe löst (Moberg[2]).

Citronsaures Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in der Wärme mit rothbrauner Farbe in Citronsäure; aus der süsslich schmeckenden Lösung fällt Alkohol das neutrale Eisenoxydsalz als eine rothbraune Masse. Das Salz löst sich in Wasser; die rothbraune Lösung bildet im Wasserbade abgedampft eine syrupartige Flüssigkeit; diese trocknet, in dünnen Flächen auf Glas- oder Porcellanplatten ausgebreitet, zu einer braunen in dünnen Schichten durchsichtigen Masse ein, die bei dem Abkühlen kleine braune oder braunroth glasglänzende und durchsichtige Schuppen bildet. Das Salz löst sich wenig in 20- bis 40procentigem Weingeist, gar nicht in starkem Alkohol; die wässerige Lösung wird durch Weingeist gefällt. Beim Kochen der wässerigen Lösung bildet sich langsam Eisenoxydulsalz. Das Salz verliert bei 100° C. Wasser.

Das citronsaure Eisenoxyd bildet mit citronsaurem Kali und Natron braune nicht krystallinische zerfliessliche Doppelsalze. Citronsaures Eisenoxyd bildet auch mit anderen Basen, so z. B. mit Chinin, leicht lösliche Doppelsalze, welche in dünnen Schichten eingetrocknet ähnliche schuppige Lamellen geben, wie das citronsaure Eisenoxyd für sich.

Citronsaures Eisenoxyd-Ammoniak wird durch Versetzen von citronsaurem Eisenoxyd mit Citronsäure und Ammoniak dargestellt; durch Eintrocknen bei gelinder Wärme erhält man das trockene gelbe oder braune amorphe Salz, dasselbe wird an der Luft feucht, löst sich leicht in Wasser, kaum in Weingeist.

Citronsaures Eisenoxyd löst sich leicht in verdünntem Ammoniak zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Verdunsten dunkelgranatrothe

---

[1]) Compt. rend. T. XVI, p. 457. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 330.

Blättchen hinterlässt, welche leicht an der Luft zerfliessen, in Wasser in jeder Menge löslich sind, aber sich nicht in Alkohol lösen.

Citronsaures Eisenoxydul. Metallisches Eisen löst sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Citronsäure auf; aus der Lösung fällt Alkohol ein weisses Salz, das sich aber bald gelb färbt. Eine Lösung von Eisen in Citronsäure wird angewendet, um dem Leder ein marmorirtes Ansehen zu geben.

Citronsaures Kadmiumoxyd. Die wässerige Citronsäure löst das Metall schwierig, leichter das kohlensaure Oxyd; das Salz ist ein weisses körniges kaum in Wasser lösliches Pulver.

Citronsaures Kali. 1) Neutrales Salz: $3\,KO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + HO$. Eine Lösung von Citronsäure mit kohlensaurem Kali vollständig neutralisirt giebt beim freiwilligen Verdunsten durchsichtige spiessige Krystalle von alkalischem Geschmack; sie zerfliessen an der Luft, lösen sich aber nicht in reinem Alkohol; mit wasserhaltendem Weingeist zusammengebracht, bilden sich daher zwei Schichten, unten eine concentrirte wässerige Lösung von citronsaurem Kali, oben entwässerter Alkohol.

Das Salz verliert bei 200° C. 2 Aeq. Wasser, bei 230° C. geht unter Zersetzung und Bräunen des Salzes noch mehr Wasser fort.

2) Anderthalbsaures Salz: $2\,KO\,.\,HO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$. Das Salz bildet sich, wenn eine Auflösung des vorigen Salzes mit halb so viel Citronsäure versetzt wird, als es schon enthält; die Lösung giebt beim freiwilligen Verdampfen eine amorphe Rinde. Heusser erhielt es in monoklinometrischen Krystallen. Das Salz ist von angenehm säuerlichem Geschmack, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

3) Dreifachsaures Salz: $KO\,.\,2\,HO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 4\,HO$. Zur Darstellung des Salzes wird dem dreibasischen Salze noch doppelt so viel Säure zugesetzt, als es schon enthält; die Lösung in der Wärme bei etwa 40° C. abgedampft giebt ein Aggregat von grossen aber durchsichtigen unregelmässigen prismatischen Krystallen. Das Salz schmeckt sauer, löst sich in Wasser und in siedendem Weingeist. An der Luft bleibt es unverändert; bei 100° C. schmilzt es, verliert 4 Aeq. Wasser, und die gummiartige Flüssigkeit erstarrt der ganzen Masse nach zu einem Aggregat von spiessigen Krystallen, bei 150° C. zersetzt das Salz sich.

Citronsaures Kali-Ammoniumoxyd: $3\,KO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 2\,NH_4O\,.\,HO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$. Wird eine Lösung des anderthalbsauren Kalisalzes mit Ammoniak übersättigt, so bilden sich beim freiwilligen Verdunsten Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung, die über Schwefelsäure getrocknet kein Krystallwasser enthalten, an feuchter Luft leicht zerfliessen.

Citronsaurer Kalk. 1) Neutrales Salz: $3\,CaO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 4\,HO$. Setzt man zu einer Lösung von citronsaurem Natron allmälig gelöstes Chlorcalcium, so bildet sich ein Niederschlag, der sich anfangs wieder löst, bei einem gewissen Verhältniss gesteht die Masse beim Umschütteln plötzlich zu einem weissen Brei, der durch Kochen krystallinisch wird; enthält die Flüssigkeit überschüssiges citronsaures Alkali oder Chlorcalcium, so bildet sich in der Kälte kein Niederschlag, beim Kochen scheidet der citronsaure Kalk sich in einem wie im andern Falle krystallinisch ab. Wird Kalkwasser mit Citron-

säure in concentirter Lösung versetzt, so scheidet sich schon in der Kälte, bei verdünnten Lösungen erst beim Sieden das Kalksalz ab, im letztern Fall ist der Niederschlag krystallinisch, löst sich aber wieder zum Theil beim Erkalten. Das Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich, als in siedendem; eine kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Sieden, der dabei entstehende Niederschlag löst sich aber zum Theil wieder in der Kälte auf. Es verhält sich gegen citronsaures Natron wie das Barytsalz; löst sich in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure; die Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak in der Kälte nicht gefällt, beim Kochen bildet sich wieder ein krystallinischer Niederschlag des neutralen Salzes. Es verliert bei 200⁰ C. 4 Aeq. Wasser.

2) Anderthalbsaures Salz: $2\,CaO \,.\, HO \,.\, C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO$. Das vorhergehende Salz löst sich leicht in Citronsäure, beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das Salz mit 2 Aeq. Kalk in blättrigen glänzenden Krystallen ab, die nach dem Abwaschen mit Weingeist nicht mehr sauer schmecken. Waschen mit Wasser entzieht ihnen etwas Säure, so dass mit 5 Aeq. Kalk 2 Atom Citronsäure verbunden bleiben. Das Salz verliert bei 150⁰ C. 2 Aeq. Wasser und ist dann wasserfrei.

3) Dreifachsaures Salz bildet sich beim Verdampfen einer Lösung von 1 Atom Kalk in 1 Atom Citronsäure als ein gummiähnliches Salz, das allmälig krystallinisch wird.

Citronsaures Kobaltoxydul: $3\,CoO \,.\, C_{12}H_5O_{11} + 14\,HO$. Wässerige Citronsäure löst beim Erwärmen kohlensaures Kobaltoxydul mit dunkelrother Farbe; beim freiwilligen Abdampfen erstarrt die Flüssigkeit zu einem rothen Brei, der nach dem Austrocknen ein voluminöses hellrosenrothes Pulver bildet. Beim Abdampfen im Wasserbade hinterlässt die Lösung eine hellviolette durchsichtige Masse, die zu Schuppen zerfällt ähnlich wie das Eisenoxydsalz.

Das Salz löst sich in kaltem wie in warmem Wasser, aber nicht in Weingeist; es wird durch reines und durch kohlensaures Kali gefällt, nicht durch Ammoniak; mit citronsaurem Alkali bildet es mit dunkelrother Farbe lösliche Doppelsalze. Das Natrondoppelsalz ist nicht krystallisirbar.

Bei 100⁰ C. verliert das krystallisirte citronsaure Kobaltoxydul 4 Aeq. Wasser, bei 200⁰ C. noch weitere 10 Aeq.

Die Verbindungen von 1 Atom Citronsäure mit 2 oder 1 Atom Kobaltoxydul sind nicht krystallisirbar.

Citronsaures Kupferoxyd; basisches Salz: $4\,CuO \,.\, C_{12}H_5O_{11} + 3\,HO$ (nach J. Gay-Lussac enthält es 4 Aeq. Krystallwasser). Neutrales citronsaures Natron fällt eine Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd auch beim Kochen nicht; wird essigsaures Kupferoxyd dagegen mit freier Citronsäure gokocht, oder eine Lösung von kohlensaurem Kupferoxyd in wässeriger Citronsäure erhitzt, so scheidet sich basisches Salz in kleinen grünen mikroskopischen Rhomboëdern ab. Es verliert bei 100⁰ C. 2 Aeq. Wasser und färbt sich dann lasurblau; bei 150⁰ C. Wasser geht noch 1 Aeq. Wasser fort.

Das Salz löst sich in Ammoniak mit himmelblauer Farbe; Alkohol scheidet aus der Lösung ölartige Tropfen aus, die nicht krystallinisch werden.

Citronsaures Lithion. Die neutrale Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine amorphe durchsichtige Masse, welche an der Luft weich wird. Auch die sauren Salze sind nicht krystallisirbar.

Citronsaure Magnesia. 1) Neutrales Salz: $3MgO.C_{12}H_5O_{11} + 14HO$. Die citronsauren Alkalien fällen selbst bei starker Concentration nicht die schwefelsaure Magnesia. Wird kohlensaure Magnesia bis zur Sättigung in wässeriger Citronsäure gelöst, so erstarrt die stark concentrirte Flüssigkeit in der Winterkälte durch die ganze Masse zu einem voluminösen Brei von neutralem Salz. Dieselbe Verbindung wird durch Abdampfen der nicht ganz mit Magnesia gesättigten Lösung bei 50° C., oder durch Fällung der Lösung von Magnesia in wässeriger Citronsäure mit Weingeist erhalten. Das getrocknete Salz bildet harte Krusten, welche zerrieben ein voluminöses Pulver darstellen. Es verliert bei 150° bis 200° C. alles Krystallwasser.

Nach Wittstein und Delabarre ist die durch Eindampfen einer Lösung von Magnesia in Citronsäure erhaltene eingetrocknete harte Masse $3MgO.C_{12}H_5O_{11} + 11HO$; dieses Salz löst sich in 75 Thln. kaltem und 78 Thln. kochendem Wasser, es verliert bei 100° C. nur 3 Aeq. Wasser, löst sich dann aber erst in 92 Thln. Wasser. Das Salz geht durch Auflösen in eine lösliche Modification über, denn die kochend gesättigte Lösung setzt beim Erkalten nicht nur kein Salz ab, sondern lässt sich selbst noch weiter eindampfen ohne etwas abzuscheiden; man kann auch dies leichter lösliche Salz in fester Form erhalten, wenn man die Lösung ganz bis zur teigigen Masse eindampft; in der Kälte erstarrt sie zu einer glasigen dem Boraxweinstein ähnlichen Masse, die sich leicht in Wasser löst; diesem Salz, welches wasserreicher ist, ist aber gewöhnlich trübes porcellanartiges Salz, das schwer löslich ist beigemengt; das glasige Salz wird auch beim Erwärmen unter Wasserverlust schnell trübe und löst sich dann schwerer in Wasser.

Die citronsaure Magnesia ist wegen ihres weniger unangenehmen Geschmacks als Purgirmittel statt des Sulfats empfohlen und vielfach angewandt; Delabarre[1]) löst 100 Thle. neutraler citronsaurer Magnesia mit 5 Thln. Citronsäure in 1400 Thln. Wasser. Wittstein[2]) löst 1 Thl. Citronsäure in 8 Thl. Wasser und sättigt mit *Magnesia alba*.

Wird die wässerige Lösung des neutralen Salzes mit so viel Citronsäure versetzt, als sie schon enthält und verdampft, so bleibt ein saures Salz als eine gummiähnliche Masse.

Das Magnesiasalz giebt auch mit citronsaurem Alkali Doppelsalze; eine Lösung von anderthalbsaurem-citronsauren Natron mit Magnesia gesättigt, giebt beim Abdampfen Krystallschuppen eines Doppelsalzes (Heldt).

Citronsaures Manganoxydul, anderthalbsaures Salz: $2MnO.HO.C_{12}H_5O_{11} + 2HO$. Die löslichen Manganoxydulsalze erleiden durch citronsaures Natron keine Fällung; wird kohlensaures Manganoxydul dagegen mit etwas überschüssiger Citronsäure digerirt, so setzt sich das Salz mit 2 Aeq. Manganoxydul als ein schweres weisses Krystallpulver ab; es ist geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, wird jedoch durch Zusatz von Salzsäure und auch, doch weniger leicht, von Essigsäure gelöst. Erst über 200° C. verliert es 2 Aeq. Wasser.

Das neutrale citronsaure Manganoxydul ist ein gummiähnliches Salz.

Anderthalbsaures citronsaures Natron löst kohlen-

---

[1]) Journ. de pharm. (1841) T. XI, p. 431; Buchner's Repert. Bd. XCVI, S. 406.

[2]) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. Bd. III, S. 511; Pharm. Centralbl. 1854, S. 814.

saures Manganoxydul, die braune Lösung trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.

Citronsaures Methyloxyd: $3 (C_2H_3O) . C_{12}H_5O_{11} = C_{18}H_{14}O_{14}$. Eine Lösung von Citronsäure in Holzgeist wird mit Salzsäuregas gesättigt, die Flüssigkeit in offenen Gefässen gelinde erwärmt, um Holzgeist und Chlormethyl zu verflüchtigen, dann destillirt; bei 90° C. geht eine gelb gefärbte Flüssigkeit über, aus welcher sich nach 24 Stunden der Methyläther in prismatischen sehr beständigen Krystallen abscheidet. Demondesir stellt diese Verbindung in ähnlicher Weise wie den citronsauren Aethyläther durch Neutralisiren der sauren Flüssigkeit, Abdampfen und Ausziehen mit Aether dar.

Die Mutterlauge, aus welcher sich krystallinischer Methyläther abgeschieden hat, scheint anderthalbsaurer citronsaurer Methyläther, $2 (C_2H_3O) . HO . C_{12}H_5O_{11}$, zu sein (Saint Evre[1]).

Nach Demondesir[2]) giebt es zwei saure Verbindungen von Methyloxyd mit Citronsäure: die Zweifach-Methyläthercitronsäure und die Einfach-Methyläthercitronsäure; über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen ist nur angegeben, dass das Kalksalz der Bimethyläthercitronsäure in Alkohol löslich, das Kalksalz der Methyläthercitronsäure darin unlöslich sei, aber in Wasser sich löse.

Citronsaures Natron. 1) Neutrales Salz: $3 NaO . C_{12}H_5O_{11} + 11 HO$. Beim Abdampfen einer mit koklensaurem Natron gesättigten Lösung von Citronsäure zur Syrupsconsistenz und freiwilliges Verdunsten dieser Flüssigkeit scheidet sich das neutrale Salz in grossen durchsichtigen rhombischen Säulen (Heusser) ab, die sich in $1^3/_4$ Thln. Wasser, aber schwierig in Weingeist lösen. Das Salz schmeckt salzig, verwittert an der Luft, verliert bei 100° C. 7 Aeq. (17,5 Proc.), beim Erhitzen auf 200° C. noch weitere 4 Aeq. (10,0 Proc.) Wasser, das getrocknete Salz ist wasserfrei, milchweiss, löst sich in Wasser und giebt dann wieder das erste Salz; bei 230° C. wird es gelb und fängt an sich zu zersetzen.

Wenn man das citronsaure Salz durch Abdampfen der Lösung über 60° C. darstellt, so sind die monoklinometrischen Krystalle $3 NaO . C_{12}H_5O_{11} + 4 HO$, sie haben die gleiche Zusammensetzung wie das bei 100° C. getrocknete Salz und verlieren bei 100° C. nichts an Gewicht.

2) Anderthalbsaures Salz: $2 NaO . HO . C_{12}H_5O_{11} + 2 HO$. Dieses Salz erhält man durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung neutralen Natronsalzes, der man noch halb so viel Citronsäure zugesetzt hat, als es bereits enthält. Die Flüssigkeit erstarrt zuletzt zu einem Haufwerke von feinen prismatischen durchsichtigen Krystallen von angenehm säuerlichem Geschmack, sie sind in Wasser und in kochendem Alkohol löslich.

3) Dreifachsaures Salz: $NaO . 2 HO . C_{12}H_5O_{11} + 2 HO$. Beim Abdampfen einer Auflösung des neutralen Natronsalzes, der man doppelt so viel Citronsäure zugesetzt hat, als sie schon enthält, erhält man eine klare gummiähnliche Masse, welche in der Wärme krystallinisch wird. Lässt man die neutralisirte Lösung an einem warmen Orte stehen, so

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXI, p. 1441; Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 437. — [2]) Compt. rend. T. XXXIII, p. 227; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 301.

verwandelt sich die ganze Masse in ein Aggregat von spiessigen Krystallen. Dieses Salz verändert sich an der Luft und löst sich in kochendem Alkohol in geringer Menge, aus der erkalteten gesättigten Lösung setzt es sich in krystallinischen Körnern ab.

Citronsaures Natron-Ammoniumoxyd. Wird durch Uebersättigen von anderthalbsaurem citronsauren Natron mit Ammoniak als eine krystallinische Kruste erhalten, die nicht weiter untersucht ist.

Citronsaures Natron-Kali. Werden gleiche Aequivalentmengen von neutralem citronsauren Kali und Natron mit einander gelöst, so bilden sich beim Abdampfen prismatische Krystalle, die gleiche Aequivalente Kalisalz und Natronsalz enthalten, daher $\left.\begin{matrix}3KO\\3NaO\end{matrix}\right\} . 2\,C_{12}H_5O_{11}$ $+ 13\,HO$ oder $(3\,KO\,.\,C_{12}H_5O_{11}) + 2\,HO) + (3\,NaO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 11\,HO)$.

Wird anderthalbsaures citronsaures Natron mit Kali gesättigt, so bilden sich beim Abdampfen der Flüssigkeit Krystalle von neutralem Kalisalz neben solchen von neutralem Natronsalz.

Citronsaures Natron-Manganoxydul. Anderthalbsaures citronsaures Natron löst kohlensaures Manganoxydul unter Entwickelung von Kohlensäure; die klare Flüssigkeit trocknet zu einer gummiähnlichen nicht krystallisirbaren Masse ein.

Citronsaures Nickeloxydul: $3\,NiO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 14\,HO$. Das Salz wird durch Auflösen von Nickeloxydul in Citronsäure dargestellt; die grüne süsslich schmeckende Flüssigkeit erstarrt beim Abdampfen an der Luft zu einem Brei; in der Wärme verdampft bleibt das Salz als eine olivengrüne glänzende Masse zurück. Das Salz ist ein hellgrünes voluminöses Pulver, löst sich in Wasser und wird durch Alkohol wieder gefällt. Die wässerige Lösung wird durch reines und kohlensaures Kali erst beim Kochen gefällt; Ammoniak färbt die Lösung blau ohne Fällung. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° C. zuerst 11, bei 200° C. noch 3 Aeq. Wasser.

Die Verbindungen von 1 Atom Citronsäure mit 2 oder 1 Aeq. Nickeloxydul, sowie die Doppelsalze von citronsaurem Nickelsalz und Alkalisalz sind in Wasser löslich, aber nicht krystallisirbar.

Citronsaures Palladiumoxydul wird durch Fällen von Palladiumsalz mit citronsaurem Alkali als ein hellgelber Niederschlag erhalten.

Citronsaures Quecksilberoxyd. Frisch gefälltes noch feuchtes Quecksilberoxyd löst sich in wässeriger Citronsäure; beim Erkalten scheidet sich das Salz als weisses krystallinisches Pulver aus, welches durch Wasser zersetzt wird; in 1300 Thln. Alkohol oder 1000 Thln. Aether ist es löslich. Mit Ammoniak bildet es eine weisse pulverige Verbindung. Es löst sich in citronsaurem Ammoniak in der Wärme, beim Erkalten scheidet sich eine Gallerte ab, welche im Wasserbade schwierig austrocknet, an der Luft zerfliesst, sich leicht in verdünnter Salpetersäure löst, durch Wasser aber zersetzt wird unter Zurücklassung eines basischen Salzes.

Citronsaures Quecksilberoxydul. Freie Citronsäure fällt das essigsaure, nicht das salpetersaure Quecksilberoxydul. Das Salz bildet sich auch durch doppelte Zersetzung oder durch Digestion von Quecksilberoxydul mit Citronsäure; es ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches beim Auswaschen mit siedendem Wasser zersetzt wird

in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz, schwärzt sich am Lichte und wird beim Erhitzen gelb. Mit Ammoniak übergossen bildet sich ein schwarzes Pulver, welches eine Verbindung von basisch citronsaurem Quecksilberoxydul mit Ammoniak ist.

Citronsaures Silberoxyd: $3\ AgO\ .\ C_{12}H_5O_{11} + HO$. Citronsaures Alkali, selbst saures Salz, aber nicht freie Citronsäure fällt salpetersaures Silberoxyd; das blendend weisse, schnell mit kaltem Wasser ausgewaschene Salz enthält 1 Aeq. Wasser, welches es schon bei 20° bis 25° C. verliert. Der frische Niederschlag wird in der Flüssigkeit langsam, bei 60° C. rasch in ein schweres Krystallpulver von wasserfreiem Silbercitrat verwandelt; Berzelius hält dieses Salz für ein Gemenge von citronsaurem und aconitsaurem Salz (s. S. 106). Das Salz löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in concentrischen Nadeln. Das trockene Salz verliert bei 120° C. nichts mehr an Gewicht. Der ohne Pressen getrocknete Niederschlag brennt, mit einem glühenden Körper berührt, wie Feuerschwamm ruhig fort; in Masse erhitzt, verpufft er schwach.

Das citronsaure Silberoxyd löst sich in Ammoniak; enthält die Lösung $3\ AgO\ .\ C_{12}H_5O_{11}\ .\ 4\ NH_3$, so riecht sie nicht nach Ammoniak, setzt man dann Salzsäure hinzu, aber nur so viel, um das Silber in Chlorsilber zu verwandeln, so wird Ammoniak frei. Beim Verdunsten der Lösung des Silbersalzes in Ammoniak bildet sich ein trockenes Salz: $3\ AgO\ .\ C_{12}H_5O_{11} + 3NH_3$ (Magee[1]).

Citronsaurer Silberoxyd-Kalk: $2\ AgO\ .\ 2\ CaO\ .\ C_{12}H_5O_{11}$. Dieses basische Salz bildet sich, nach Chodnew, beim Fällen des in Wasser gelösten neutralen citronsauren Kalks mit salpetersaurem Silberoxyd als ein weisser Niederschlag (Chodnew[2]).

Citronsaures Silberoxydul: $3\ Ag_2\ O\ .\ C_{12}\ H_5\ O_{11} + HO$. Wird citronsaures Silberoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas auf 100° C. erwärmt, so geht Wasser fort und es bleibt ein braunes Pulver zurück, ein Gemenge von citronsaurem Silberoxydul und freier Säure. Die letztere wird durch Waschen mit Wasser entfernt, bis das Salz anfängt sich mit weinrother Farbe in Wasser zu lösen. Das Silberoxydulsalz ist schwierig und mit rother Farbe in Wasser löslich; beim Kochen wird die Lösung zersetzt, es scheidet sich metallisches Silber ab und die Flüssigkeit entfärbt sich. Das Salz löst sich auch in Ammoniak mit rother Farbe, Kali entzieht ihm die Säure und lässt schwarzes Slberoxydul zurück.

Citronsaurer Strontian. 1) Neutrales Salz: $3\ SrO.C_{12}H_5O_{11} + 5\ HO$, bildet sich beim Fällen von Strontianwasser oder essigsaurem Strontian mit Citronsäure oder citronsaurem Alkali; der Niederschlag ist weiss und sehr voluminös, und wird in der Wärme nicht krystallinisch; er löst sich nicht in Wasser, nur schwierig in Essigsäure, leicht in verdünnter Mineralsäure; bei 200° C. verliert er 5 Aeq. Wasser.

2) Anderthalbsaures Salz: $2\ SrO\ .\ HO\ .\ C_{12}H_5O_{11} + 2\ HO$. Wird neutrales Salz beim Erwärmen in Citronsäure gelöst und das Filtrat abgedampft, so scheidet sich das saure Salz in perlmutterglänzenden Krystallkrusten ab, welche durch Waschen mit Weingeist von der anhängenden freien Säure befreiet werden. Die Krystalle sind an

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 18; Chem. Centralbl. 1856, S. 127. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 286.

der Luft unveränderlich, verlieren bei 200° C. unter anfangender Zersetzung 8,6 Proc. (3 Aeq.) Wasser (Heldt).

Saurer citronsaurer Strontian mit 1 Aeq. Strontian ist noch nicht dargestellt.

Citronsaures Telluroxyd, durch Lösen von Telluroxydhydrat in Citronsäure dargestellt, krystallisirt in grossen wasserhellen leicht in Wasser löslichen Säulen (Berzelius).

Citronsaure Thonerde. Es giebt ein in Wasser unlösliches weisses Thonerdesalz, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist. Durch Zusatz von Citronsäure bilden sich lösliche gummiartige Verbindungen.

Citronsaure Thorerde. Beim Digeriren von Thorerdehydrat mit Citronsäure bildet sich ein weisses unlösliches neutrales Salz, während sich ein saures Salz löst, das beim Eintrocknen einen sauren Syrup giebt. Beide Salze sind in Weingeist löslich, beim Verdampfen der Lösung bleibt ein klares Gummi zurück (Berzelius.)

Citronsaures Vanadoxyd. Die blaue Lösung des Oxyds in Citronsäure giebt beim Abdampfen eine blauschwarze amorphe Masse, die sich in kaltem Wasser mit dunkelblauer Farbe, in Ammoniak mit braungelber Farbe löst; letztere Lösung wird an der Luft durch Bildung von Vanadsäure farblos (Berzelius).

Citronsaure Yttererde. Neutrales citronsaures Natron giebt in neutralen Yttererdesalzen einen im Ueberschuss der letzteren löslichen Niederschlag, der sich in 142 Thln. kaltem Wasser löst. Die ammoniakalische Lösung des Salzes hinterlässt beim Verdampfen ein ammoniakfreies in Wasser lösliches Gummi (Berlin).

Ein saures Salz bleibt beim Verdampfen der Lösung des neutralen Salzes in Citronsäure als eine durchsichtige gummiartige Masse zurück.

Die neutrale citronsaure Yttererde giebt mit citronsaurem Natron ein leicht lösliches nicht krystallisirendes Doppelsalz (Berlin).

Citronsaures Uranoxyd ist ein blassgelbes wenig in Wasser lösliches Salz (Richter).

Citronsaures Zinkoxyd. 1) Neutrales Salz: $3\,ZnO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO$. Zink löst sich unter Entwickelung von Wasserstoff in Citronsäure. Wird in Wasser gelöste Citronsäure mit Zinkmetall, mit reinem oder kohlensaurem Zinkoxyd erhitzt, so lösen sich diese auf und es bildet sich das neutrale Salz als schweres krystallinisches Pulver oder, nach Vauquelin, in kleinen Tafeln von Glasglanz. Das Salz ist schwer in Wasser löslich, nach Vauquelin in 100 Thln. kaltem, in weniger heissem Wasser; Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung das Zinkoxyd. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° C. nichts an Gewicht, beim Glühen in verschlossenem Raume hinterlässt es ein pechschwarzes Pulver, das durch brennenden Zunder sich entzünden lässt.

Das Zinksalz bildet mit den citronsauren Alkalien Doppelsalze; Zinkoxydhydrat löst sich in neutralem citronsauren Alkali zu einer alkalischen Flüssigkeit (Schmidt).

Anderthalbsaures citronsaures Natron löst kohlensaures Zinkoxyd, die neutrale Flüssigkeit erstarrt beim Abdampfen an der Luft und wird durch und durch krystallinisch; beim Abspülen mit wenig Wasser bleibt die Doppelverbindung zurück in Form kleiner, glänzender Blättchen, welche sich an der Luft unverändert halten.

Die sauren citronsauren Zinksalze sind noch nicht im reinen Zustande dargestellt; eine Verbindung von neutralem und anderthalbsaurem citronsauren Zinkoxyd $5 ZnO . HO . 2 C_{12} H_5 O_{11} + 2 HO$, oder $3 ZnO . C_{12} H_5 O_{11} + 2 ZnO . HO . C_{12} H_5 O_{11} + 2 HO$, wird in durchsichtigen Krystallrinden erhalten, wenn das neutrale Salz in wässeriger Citronsäure gelöst abgedampft wird (Heldt).

Citronsaures Zinnoxydul bildet sich beim Fällen einer heissen Lösung von Citronsäure mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Zinnoxydul und krystallisirt beim Erkalten. Durch Wasser wird das Salz zersetzt (Bouquet).

Citronsaure Zirkonerde ist löslich. *Fe.*

Citronyl. Dieser Name bezeichnet verschiedenes; zuweilen wird das Radical der Citronsäure, $C_{12} H_5 O_8$, so bezeichnet; Blanchet und Sell nannten so den Theil des Citronenöls, welcher mit Chlorwasserstoff eine krystallisirbare Verbindung giebt (s. Citronenöl S. 92).

Citropten, das Stearopten des Citronenöls ist nach Mulder[1]) krystallinisch und weiss, schmilzt bei 46° C., sublimirt bei höherer Temperatur; seine empirische Formel $= C_2 H_2 O$.

Citrus. Verschiedene Species dieses Genus sind hier zu erwähnen:

C. Aurantium L. Die Früchte dieses Baumes, die Orangen oder Pomeranzen, enthalten in der Schale ein flüchtiges durch Pressen oder Destillation zu erhaltendes ätherisches Oel, das Pomeranzenschalenöl, *Oleum corticum Aurantiorum* (s. 1. Aufl. Bd. VI, S. 624). Sie enthalten ferner, besonders im unreifen Zustande, einen Bitterstoff, das Aurantiin oder Hesperidin (s. 1. Aufl. Bd. III, S. 855).

Der Saft der Früchte enthält Citronensäure und Aepfelsäure, theils frei, theils an Basen gebunden; der Saft der süssen Orange oder Apfelsine enthält ferner Fruchtzucker oder Rohrzucker; in der unreifen Frucht ist die Menge des Fruchtzuckers vorwaltend; diese verändert sich aber nicht merkbar beim Reifen der Früchte, während die Menge des Rohrzuckers zunimmt sowohl absolut als relativ zum Gewicht der Orange, des Saftes oder der festen Bestandtheile (Berthelot und Buignet[2]). Nach späteren Untersuchungen sind in 100 Thln. Orangen 4,2 Proc. Rohrzucker, 4,3 Traubenzucker und 0,45 freie Säure enthalten (Buignet[3]). Die Kerne der Orangen enthalten einen Bitterstoff, der mit dem Limonin der Citronenkerne (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 923) identisch zu sein scheint.

Die Blüthen von *C. aurantium* sind ausgezeichnet durch das sehr wohlriechende ätherische Oel, *Oleum florum naphae* s. *neroli* (s. Neroliöl 1. Aufl. Bd. V, S. 532).

Die Blätter sind officinell (*folia aurantii*); der wässerige Aufguss zeichnet sich durch den bitterlich-aromatischen Geschmack aus.

Die Asche der Wurzel (1), des Stammes (2), der Blätter (3), der Früchte (4) und der Kerne (5) ist von Rowney und Blow[4]), die der Früchte (6) dann auch noch von Richardson[5]) untersucht.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 69. — [2]) Compt. rend. T. LI, p. 1094. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 233. — [4]) Philos. Mag. [3.] T. XXXI, p. 271; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 1075. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, Heft 3, Tabellen.

	1	2	3	4	5	6
Aschenprocente	4,48	2,74	13,7	3,94	3,3	—
Kali	15,4	11,7	16,5	36,4	40,3	38,7
Natron	4,5	3,0	1,7	11,4	0,9	7,6
Kalk	49,9	55,6	56,4	24,5	19,0	23,0
Magnesia	6,9	6,3	5,7	8,0	8,7	6,5
Eisenoxyd	1,0	0,6	0,5	0,5	0,8	—
Schwefelsäure	5,8	4,6	4,4	3,7	5,1	2,9
Kieselerde	1,7	1,2	4,8	0,4	1,1	5,2
Phosphorsäure	13,5	17,1	3,3	11,1	23,2	14,1
Chlornatrium	1,2	0,2	6,6	3,9	0,8	Spur
Phosphors. Eisenoxyd .	—	—	—	—	—	1,7

C. medica. Die Früchte dieses Baumes, die Citronen, enthalten in den Fruchtschalen ein ätherisches Oel, das *Oleum citri*, welches durch Auspressen oder durch Destillation mit Wasser erhalten wird. Der Citronensaft enthält freie Citronensäure und dient zur Darstellung derselben. Frisch wird er zu unreinem citronsauren Kali bei den sogenannten Saturationen (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 21) angewendet. Der durch Auspressen in südlichen Ländern gewonnene Saft wird nach Deutschland, England und Frankreich gebracht; er wird hier zuweilen unmittelbar verwendet, dient aber hauptsächlich zur Fabrikation der Citronensäure. Der Saft enthält viel fremde Bestandtheile, Schleim, Eiweissstoff u. s. w., aber auch Zucker, und zwar sind in 100 Thln. 1,1 Proc. Fruchtzucker auf 0,4 Rohrzucker und 4,7 freie Säure (Buignet[1]); er geht daher leicht in Fäulniss über und nimmt dann einen unangenehmen Geschmack und Geruch an; um ihn zu conserviren hat man verschiedene Vorschläge; häufig wird er in Flaschen gefüllt und seine Oberfläche dann mit etwas Oel bedeckt.

Nach Witt[2]) enthält der Citronensaft 0,2 bis 0,5 Proc. Asche und darin in 100 Thln.: 44,3 Kali, 2,1 Natron, 7,6 Kalk, 3,3 Magnesia, 12,5 Schwefelsäure, 19,7 Kohlensäure, 7,6 Phosphorsäure, 1,0 phosphorsaures Eisenoxyd, 1,2 Chlor, 0,6 Kieselerde.

Die Citronenkerne enthalten im Nucleus citronensaures Kali, ein fettes nicht trocknendes Oel, ein talgartiges Fett, einen Bitterstoff, das Limonin (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 923) und andere Bestandtheile (Bernays).

Souchay[3]) fand in der Asche der Citronenkerne in 100 Thln.: 33,2 Kali, 3,5 Natron, 12,6 Kalk, 8,5 Magnesia, 0,2 Eisenoxyd, 34,1 Phosphorsäure, 3,2 Schwefelsäure, 2,3 Chlornatrium, 0,3 Kieselerde.

C. limetta. Die Früchte von *C. limetta* enthalten ein flüchtiges Oel, welches dem Citronenöl und Bergamottöl ähnlich, und wie diese durch Auspressen oder Destillation mit Wasser erhalten werden kann (s. Limettenöl 1. Aufl. Bd. IV, S. 823).

Das Oel von *C. Lumia*, welches in Calabrien und Sicilien sehr häufig ist, ist dunkelgelb; beim Rectificiren fängt es bei 130° C. an zu sieden, die grösste Menge desselben geht zwischen 180° und 190° C. über; bei 200° bis 220° C. zeigen sich auch weisse Dämpfe von empy-

[1]) A. a. O.; Cosmos, par Moigno, 1860; Compt. rend. 31. Decbr. — [2]) Quart. Journ. of Chem. Soc. T. VII, p. 44; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 479. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 25.

reumatischem Geruch, während ein brauner Rückstand in der Retorte bleibt. Das bei 180° bis 190° C. destillirende Oel ist dünnflüssig farblos, von 0,912 specif. Gewicht bei 10° C.; bei der wiederholten Destillation geht der grösste Theil des Oels bei 180° C. über; dieses Oel, $C_{20}H_{16}$, hat ein specif. Gewicht von 0,853 bei 18° C., es löst sich wenig in Alkohol, leicht in Aether oder Schwefelkohlenstoff; es hat ein Polarisationsvermögen = + 34° für die Uebergangsfarbe. Mit Salzsäure verbindet es sich zu flüssigem und zu festem Camphor; der krystallisirbare Camphor, $C_{20}H_{16} . 2 HCl$, riecht eigenthümlich und ist leicht schmelzbar. Salpetersäure zersetzt das Oel beim Erhitzen; mit Salpetersäure und Alkohol gemengt giebt es ein krystallisirbares Hydrat (de Luca [1]).

C. bigaradia. Die Früchte von *C. bigaradia sinensis* und *C. bigaradia myrtifolia* enthalten in den Schalen ein durch Auspressen zu erhaltendes Oel; seine Formel ist $C_{20}H_{16}$; es ist gelblich klar, leicht beweglich, hat einen angenehmen Geruch; das rectificirte Oel ist farblos dichroistisch, von 0,852 specif. Gewicht, dreht die Polarisationsebene nach rechts, und stärker als die Oele der Citronen- oder Pomeranzenschalen, oder als Terpentinöl. Mit Salpetersäure erhitzt, wird es zersetzt unter Bildung einer gelben fast festen Substanz; mit Salpetersäure und Alkohol giebt es eine krystallinische Substanz, wahrscheinlich dem Terpentinölhydrat entsprechend; es absorbirt Salzsäuregas und bildet damit eine krystallinische Verbindung: $C_{20}H_{16} . 2 HCl$ (de Luca [2]). *Fe.*

Citryl nennt Weltzien das dreiatomige Radical $C_{12}H_5O_8$ der Citronsäure. Blanchet und Sell hatten diesen Namen demjenigen Bestandtheil des Citronenöls gegeben, welches nach ihrer Ansicht mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung giebt (s. Citronenöl S. 93).

Clarification, Klärung, Klären (s. Bd. IV, S. 365).

Clausthalit, syn. Selenblei.

Clayit nannte W. J. Taylor [3]) ein Mineral aus Peru, welches krystallisirt und dicht auf Quarz als eine 2/3 Zoll dicke Kruste vorkommt, nach Taylor, (Pb Cu) (S, As, Sb). Die Krystalle sind tesseral, die Combination des Tetraëders mit dem Rhombendodekaëder darstellend, schwärzlich grau mit gleichem Striche, metallisch glänzend, lassen sich mit dem Messer schneiden und haben die Härte = 2,5. Vor dem Löthrohre schmilzt es leicht, giebt Reactionen auf Blei, Arsen und Antimon, und mit Soda eine glänzende metallische Kugel, welche beim Abkühlen matt wird. Es wäre möglich, dass dieses Mineral eine Pseudomorphose nach Fahlerz ist. *K.*

Cleavelandit, syn. Albit.

Clematiscamphor. Wenn man junge Zweige von *Clematis flammula*, *Cl. vitalba*, *Cl. viticella*, *Cl. erecta* u. a. mit Wasser destillirt, so schmeckt das Destillat scharf, riecht durchdringend nach Rettig, und macht auf die Haut gebracht diese roth; an der Luft verschwindet die Schärfe; beim Stehen in verschlossenen Gefässen scheiden sich weisse Schuppen und Flocken (Clematiscamphor) ab (Braconnot [4]).

---

[1]) Compt. rend. T. LI, p. 258; Chem. Centralbl. 1860, S. 960. — [2]) Compt. rend. T. XLV, p. 904; Jahresber. 1857, S. 481. — [3]) Sillim. Amer. Journ. T. XXIX, p. 367, aus Proceed. Acad. Nat. Sc. Philad. Nov. 1859. — [4]) Ann. de chim. et de phys. [2.] T. VI. p. 134.

Clingmannit nannte B. Silliman eine von ihm analysirte Varietät des Margarit aus Nord-Carolina [1]), aus der Grafschaft Buncombe; sie ist nach J. D. Dana [2]) keine eigene Species. *K.*

Clinochlor. Ein Chromoxyd, Eisenoxyd, Kieselsäure und Eisenoxyd enthaltendes Mineral, in West-Chester im Serpentin in grossen Blättern vorkommend. Es ist smaragdgrün, leicht spaltbar, Härte 2 bis 2,25, specif. Gewicht 2,72; optisch ist es zweiaxig (Blake [3]). *K.*

Clintonit, syn. Holmit (s. 1. Aufl. Bd. III, S. 868).

Clovorubrin, ein harzartiger Körper, entstanden durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Gewürznelkenöl.

Cluthalit nannte Thomson [4]) ein Mineral aus dem Mandelstein der Kilpatrikhügel bei Dumbarton in Schottland, welches wahrscheinlich zum Natrolith gehört. Dasselbe füllt die Mandelräume aus und bildet kugelige Gestalten, welche strahlig bis faserig sind. Die linearen Krystalloïde sind anscheinend rechtwinklig prismatisch und die Oberfläche der Aggregate ist rauh. Das Mineral ist fleischroth, hat die Härte = 3,5 und das specif. Gewicht = 2,166. Die Analyse: (51,3 Kieselsäure, 23,6 Thonerde, 7,3 Eisenoxyd, 5,1 Natron, 1,2 Magnesia 10,5 Wasser) führt zwar nicht zu der Formel des Natrolith, zeigt aber, dass eine daraus entwickelte Formel keine eigene Species rechtfertigt. C. Rammelsberg [5]) hält das Mineral für zersetzten Analcim, womit jedoch die angegebenen Eigenschaften nicht überein stimmen. *K.*

Clyssus [6]). Ein von den Alchemisten in verschiedener Bedeutung gebrauchtes Wort; Libavius bezeichnet so ein Gemenge von mehreren Präparaten aus ursprünglich der gleichen Substanz stammend, oder nach seiner Bezeichnung „von verschiedenen Arten derselben Substanz", so ein Gemenge von Wein und Weinessig, von Wein mit Weinstein und Laugensalz aus Weinstein. Später verstand man unter Clyssus die bei einer Verpuffung aufsteigenden Dämpfe, welche sich sammeln; so gab es einen Salpeterclyssus, einen Schwefelclyssus von der Verpuffung von Salpeter mit Kohle, von Schwefel mit Salpeter u. s. w.

Cnicin s. unter **Carduibenedictenbitter** Bd. II. 2, S. 799.

Coagulum, Gerinnsel, nennt man im Allgemeinen eine in zäher oder flockig zusammenhängender Masse erfolgende Ausscheidung eines festen Körpers aus einer Flüssigkeit, wie z. B. des Käse aus der Milch, des Blutkuchens aus dem Blute, des Eiweiss, das beim Erhitzen sich ausscheidet. Das Coaguliren kann durch ganz verschiedene Körper bewirkt werden. Die Alchemisten verstanden unter Coagulum eine Menge geheimer zum Theil unsinniger Operationen, bei welchen ein gasförmiger oder flüssiger Körper in den festen Zustand überging.

---

[1]) Jahresb. v. Liebig u. Kopp, 1849, S. 755; 1850, S. 728. — [2]) Dessen Syst. of min. IV. edit. p. 300. — [3]) Sillim. Amer. Journ. [2.] T. XII, p. 341; Chem. Centralbl. 1852, S. 168. — [4]) Outlines of min. T. I, p. 339. — [5]) Dessen Handbuch der Mineralchemie, S. 805. — [6]) Kopp's Geschichte d. Chem. Bd. II, S. 11.

Coaks (Kohks), die Kohle der Steinkohlen (s. 1. Aufl. Bd. VIII. S. 254).

Cobalt s. **Kobalt**.

Cobaltum der Officinen oder *C. crystallisatum*, syn. Scherbenkobalt oder Arsen s. (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 207.

Coca. Die Blätter von *Erythroxylon Coca* sind der Gegenstand einer wichtigen Cultur in den höheren Districten von Peru und Bolivien auf der westlichen wie auf der östlichen Seite der Anden, hier selbst noch über einen Theil von Brasilien. Die Blätter dieser Pflanze sind in Peru und in anderen Ländern Südamerikas bei den Hochländern, namentlich bei den Indianern, allgemein im Gebrauch, sie kauen dieselben mit Zusatz von etwas gebranntem Kalk oder Pflanzenasche (s. unten). Verschiedene Reisende haben über die Wirkung dieses Cocakauens berichtet [1]). Es scheint unzweifelhaft, dass das Kauen der Coca bei Mangel an Speise oder wenigstens bei sehr geringer Menge derselben, den Körper zur Arbeit und zum Ertragen von Strapazen und grossen Anstrengungen tauglich macht. Das Cocakauen soll aber leicht auch zur unentbehrlichen Gewohnheit werden, so dass solche dem Coca ergebenen Leute lieber Hunger und Durst ertragen, als dem Cocakauen entsagen. Der unmässige Gebrauch der Cocablätter soll, ähnlich wie anhaltender Gebrauch von Opium, bei den leidenschaftlichen Cocakauern, den Coqueros, höchst nachtheilige Folgen haben, und alle die schädlichen Wirkungen der narkotischen Gifte, rauschartigen Zustand mit Visionen, frühes Altern, Stumpfsinn und Blödsinn hervorbringen. In Südamerika sollen jährlich etwa 30 Millionen Pfund trockene Blätter producirt, und von 10 Millionen Menschen dort ungefähr consumirt werden.

Die Cocablätter behalten ihre Wirksamkeit nicht lange; ein Jahr alte Blätter sollen nicht mehr brauchbar sein.

Die Substanz, welche den Cocablättern beim Kauen zugesetzt wird, wird Tonra nach v. Bibra, Tocera von Gaedcke genannt, sie ist nach Ersterem eine Pflanzenasche. Nach Niemann ist es die Asche von *Chenopodium Quinoa* und hat auch den Namen *Llipta*; sie enthält in 100 Thln.:

	v. Bibra.
Kohlensauren Kalk	20,0
Kohlensaure Magnesia	9,4
Thonerde, Eisenoxyd	3,1
Thon	17,0
Kohle	5,4
Alkalisalze (phosphorsaure, schwefelsaure und kohlensaure)	34,2
Wasser	10,9

[1]) Tschudi's Peru, Bd. II, S. 299; Pöppig's Reise in Chili, Peru u. s. w. Bd. II, S. 209; v. Bibra, Narkotische Genussmittel, Nürnberg 1855, S. 151; Scherzer, Ausland 1860, No. 7, S. 151. Eine ausführliche Beschreibung der Coca, ihrer Cultur, Anwendung und Wirkung giebt auch Dr. Schildbach in Schmidt's Jahresber. Bd. 104, Nr. 12.; daraus Froriep's Notizen 1860, Nr. 13, S. 199.

Gaedcke.

Kali	40,0	Chlor	2,5
Natron	17,7	Kieselsäure	6,7
Magnesia	5,6	Kohlensäure	3,0
Eisen	0,2	Sand	13,5
Phosphorsäure	4,5	Wasser	1,0
Schwefelsäure	1,8	Organische Substanz	Spur.

Die Cocablätter sind von Schlechtendahl, Wackenroder[1]) und von Gaedcke[2]) untersucht; es sind die gewöhnlichen Bestandtheile Gerbstoff, Extractivstoff, etwas Zucker u. s. w. gefunden; Gaedcke erhielt auch eine Spur einer krystallinischen Substanz, die einige Aehnlichkeit mit Theïn hatte, aber in zu geringer Menge vorhanden war, um näher untersucht zu werden. Johnston[3]) hält eine durch Aether ausziehbare harzige Substanz für den wirksamen Bestandtheil der Blätter. Zuletzt hat Niemann[4]) eine krystallisirbare basische Substanz aus den Blättern dargestellt, die er Cocaïn (s. S. 125) nennt, ausserdem fand er als eigenthümlich, einen flüchtigen riechenden Körper, eine Gerbsäure, die er Cocagerbsäure nennt, und einen wachsartigen Körper, von ihm als Cocawachs bezeichnet.

Der flüchtige Bestandtheil der Cocablätter, die einen starken theerartigen fast betäubenden Geruch haben, ist in dem bei der Destillation mit Wasser erhaltenen schwach getrübten Destillat enthalten, aus dem sich kein Oel abscheidet; wird das Destillat mit Kochsalz gesättigt und wieder destillirt, so erhält man eine sehr geringe Menge eines weissen nicht krystallinischen Körpers, der den Geruch der Blätter in sehr hohem Grade zeigt, specifisch leichter als Wasser, flüchtig und schmelzbar ist.

Die wässerige Abkochung der Cocablätter, aus welcher durch kohlensaures Natron das Cocaïn gefällt ist, enthält eine Gerbsäure, Cocagerbsäure, welche nur als braunrothe amorphe Substanz erhalten wurde; ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief dunkelbraungrün gefärbt, sie wird durch Brechweinstein und Eiweisslösung gefällt, nicht durch Leim; Goldchlorid wird schon in der Kälte zu einem Metallspiegel reducirt.

Ein wachsartiger Körper, Cocawachs, findet sich in dem Niederschlage, der aus dem mit Schwefelsäure dargestellten alkoholischen Auszug der Cocablätter durch Fällen mit Kalk erhalten wird; seine procentische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{66} H_{66} O_4$ [5]). Wird der Niederschlag mit Aether ausgezogen, das Filtrat verdampft, und der hier bleibende Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgekocht, so scheidet sich beim Erkalten Wachs ab, das weiss amorph und leicht zerreiblich ist; beim Reiben wird es stark elektrisch; es ist unlöslich in Wasser; es löst sich langsam in siedendem Alkohol, leicht

---

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXXV, S. 23. — [2]) Ebendas. [2.] Bd. LXXXII, S. 141. — [3]) Chem. Gazet. 1853, p. 438. — [4]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. CIII, S. 129 u. S. 291; Chem. Centralbl. 1860, S. 855.

[5]) Das ist die gleiche Zusammensetzung wie Mulder sie für Graswachs und Syringawachs fand:

	Wachs aus Coca	aus Gras	aus Syringa
Kohlenstoff	80,2	79,8	80,5
Wasserstoff	13,4	13,3	13,3

in Aether; beim Verdampfen der ätherischen Lösung zeigt sich der Rückstand nur selten etwas krystallinisch. Das Wachs schmilzt bei 70° C.; wird beim Erhitzen zersetzt; wässerige Alkalien wirken nicht darauf ein; durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es zersetzt und gelöst; das Product ist nicht weiter untersucht. *Fe.*

Cocagerbsäure s. unter Coca.

Cocaïn. Eine organische stickstoffhaltende Base, von Niemann (1860) aus den Cocablättern zuerst dargestellt[1]). Formel: $C_{32}H_{20}NO_8$ (wahrscheinlich $C_{32}H_{19}NO_8$). Das Cocaïn ist dem Atropin ähnlich, aber doch in einigen Punkten wesentlich verschieden davon.

Zur Darstellung von Cocaïn werden die Blätter mit 85procentigem Alkohol unter Zusatz von wenig Schwefelsäure digerirt; die abgepresste Masse wird mit Kalkmilch versetzt, und das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisirt; nach dem Verdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser gemischt; aus der so erhaltenen gelbbraunen Lösung wird das Coacïn unrein durch kohlensaures Natron gefällt; man behandelt den braunen Niederschlag mit Aether, bei dessen Verdampfen das Cocaïn theils amorph, theils krystallinisch zurückbleibt. Durch wiederholte Behandlung mit Alkohol wird es gereinigt.

Das Cocaïn krystallisirt in kleinen farb- und geruchlosen Prismen, es schmeckt bitterlich und macht die Berührungsstelle der Zunge vorübergehend fast gefühllos; es ist wenig in Wasser (in 704 Thln. bei 12° C.), leichter in Alkohol und besonders in Aether löslich. Es schmilzt bei 98° C. und erstarrt zu einer durchsichtigen, allmälig weiss und krystallinisch werdenden Masse; bei höherer Temperatur verflüchtigt sich wie es scheint ein sehr kleiner Theil der Base unzersetzt, der grösste Theil wird zersetzt unter Bildung ammoniakalischer Producte. Das Cocaïn löst sich in concentrirter Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure ohne Färbung, nur die letztere Lösung schwärzt sich beim Erhitzen.

Das Cocaïn ist stark alkalisch, es löst sich in verdünnten Säuren und neutralisirt die Säuren vollständig; die Salze krystallisiren schwierig, am leichtesten das chlorwasserstoffsaure Salz. Die Lösung desselben wird durch die reinen Alkalien weiss gefällt, der Niederschlag löst sich nur in grossem Ueberschuss von fixem Alkali, leichter in Ammoniak. Kohlensaures Natron giebt einen weissen allmälig krystallinisch werdenden, im überschüssigen Fällungsmittel nicht löslichen Niederschlag; der durch kohlensaures Ammoniak erhaltene Niederschlag löst sich dagegen leicht im Ueberschuss. Doppelt-kohlensaures Kali und phosphorsaures Natron geben keinen Niederschlag, Rhodankalium trübt die Lösung der Salze nur schwach, Pikrinsäure giebt einen schwefelgelben allmälig harzartig zusammenballenden Niederschlag, Gerbsäure giebt erst auf Zusatz von Salzsäure einen weissen harzartig zusammenballenden Niederschlag; Quecksilberchlorid und Kalium-Quecksilberjodid geben weisse Niederschläge; Jodwasser giebt einen kermesbraunen, jodhaltendes Jodkalium einen dunkelbraunen Niederschlag. Goldchlorid und Platinchlorid fällen das salzsaure Cocaïn; Zinnchlorür bringt auch

---

[1]) Nachrichten der Univers. u. der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 21. März 1860; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV; S. 213; Chem. Centralbl. 1860, S. 241 u. S. 855; Archiv d. Pharm. [2.] Bd. CIII, S. 129 u. 291

in schwach sauren und in verdünnten Lösungen einen weissen Niederschlag hervor.

In den meisten dieser Reactionen zeigt das Cocaïn grosse Aehnlichkeit mit dem Atropin, welches letztere aber nicht durch kohlensaures Ammoniak, und in saurer Lösung nicht durch Zinnchlorür gefällt wird; auch die Eigenschaften der Goldchlorid- und Platinchlorid-Doppelsalze sind verschieden, so wie auch der Schmelzpunkt des Cocaïns bei 98° C., der des Atropins zu 92° C. gefunden ist.

Chlorwasserstoff-Cocaïn bildet sich, wenn man Salzsäuregas über trockenes Cocaïn leitet unter starker Wärmeentwickelung, wobei die Verbindung schmilzt, beim Erkalten aber zu einer amorphen durchscheinenden Masse erstarrt, die nach einigen Tagen weiss und krystallinisch wird. Beim Verdampfen einer Lösung von Cocaïn in verdünnter Salzsäure erhält man das Salz in zarten weissen Krystallnadeln, die luftbeständig sind. Das Salz schmeckt sehr bitter und zeigt die eigenthümliche Wirkung auf die Zunge noch stärker als das reine Cocaïn; es löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagirt sauer.

Die Lösung wird, selbst wenn sehr verdünnt, durch Goldchlorid gefällt, der hellgelbe Niederschlag, $C_{32}H_{19}NO_8 . HCl . AuCl_3$, wird beim Stehen dichter, ohne krystallinisch zu werden; er löst sich beim Erhitzen in Wasser, noch leichter in Alkohol, und setzt sich beim Erkalten in goldgelben Schuppen oder Blättchen ab. Beim Erhitzen schmilzt das Golddoppelsalz und giebt dann ein Sublimat von Benzoësäure, eine besonders charakteristische Erscheinung.

Das salzsaure Cocaïn giebt mit Platinchlorid einen gelbbraunen flockigen Niederschlag, der rasch krystallinisch wird, und in Salzsäure kaum löslich ist.

Quecksilberchlorid giebt mit salzsaurem Cocaïn eine weisse amorphe Verbindung.

Essigsaures Cocaïn wird beim Verdampfen einer Lösung von Cocaïn in Essigsäure leicht in krystallinischen Massen erhalten.

Salpetersaures Cocaïn ist schwierig krystallisirbar.

Schwefelsaures Cocaïn wird durch Verdampfen seiner Lösung als eine farblose firnissartige Masse erhalten, die bei längerem Stehen krystallinisch wird; die Krystalle sind luftbeständig. *Fe.*

Cocawachs s. unter Coca.

Coccin nennen Péll etier und Caventou einen eigenthümlichen in der Cochenille gefundenen stickstoffhaltenden Körper, der, nach ihnen, gleichsam das Fleisch des Insects bildet, und theils mit Leim theils mit Albumin und Fibrin Aehnlichkeit hat.

Coccinit nannte W. Haidinger [1]) das röthlich braune demantglänzende Mineral von Casas Viejas in Mexico, welches nach Del Rio [2]) Jodquecksilber sein soll, leicht schmelzbar und sublimirbar ist.

Coccinsäure nennen Pélletier und Caventou eine in der Cochenille gefundene, aber nicht näher untersuchte flüchtige fette Säure.

[1]) Dessen Handbuch d. bestim. Min. S. 572. [2]) Beudant, Traité de min. T. II, p. 515.

Coccinsalpetersäure, Zersetzungsproduct der Euxanthinsäure (s. d. Art.) durch Salpetersäure.

Coccodea viridis enthält, nach Salm-Horstmar[1]), einen von dem Chlorophyll verschiedenen grünen Farbstoff.

Coccogninsäure nennt Göbel[2]) eine nach seiner Angabe in dem Samen von *Daphne Gnidium* enthaltene Säure, welche aus dem weingeistigen Extract durch Wasser ausgezogen wird. Sie krystallisirt in farblosen säuerlich schmeckenden Prismen; sie fällt weder Kalkwasser, noch die Lösungen von Chlorbarium, essigsaurem Blei oder schwefelsaurem Eisenoxydul.

Coccolith s. **Kokkolith** (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 576).

Coccoloba uvifera liefert das amerikanische Kino (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 352.

Cocculin, syn. **Pikrotoxin** (s. 1. Aufl. Bd. VI, S. 506).

Cocculus suberosus. Die Samen dieser Pflanze sind die Kokkelskörner, *Semina coccul indici* (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 573).

Coccusroth syn. **Carmin.**

Coccussäure. Die der Nitrococcussäure, $C_{16}H_5(NO_4)_3O_6$ (s. Carminsäure, Verwandlung durch Salpetersäure Bd. II, 2, S. 804), entsprechende Coccussäure, $C_{16}H_8O_6$, ist für sich nicht bekannt.

Cochenille[3]), *Coccionella.* Verschiedene Arten *Coccus* (Familie der Schildläuse) enthalten einen prachtvollen rothen Farbstoff, namentlich auch *Coccus cacti* die Cochenille, weiter auch *C. Ilicis* das Chermes oder Kermes, *C. polonicus* das Johannisblut, *C. Ficus*, *C. Laccae* u. a. m.

Die Cochenille, welche diesen Farbstoff in grösserer Menge enthält, lebt auf verschiedenen Arten der Gattung *Opuntia*, besonders auf *O. decumana* der Nopalpflanze, *O. Cactus*, *O. monocantha*, ferner auf *O. coccionellifer*, *O. Tucca* u. a. m. Das Vaterland der Cochenille ist Mexico. Der Farbe wegen wird das Thier an verschiedenen Orten cultivirt. Die Cultur derselben hat sich nach Westindien, später nach Teneriffa und Madeira, dann auch nach Algerien und endlich nach Java verpflanzt. Sie gedeihen nicht in kälteren Gegenden. Man sammelt von diesen Thieren nur die Weibchen, welche in grösserer Anzahl ruhig an der Pflanze sitzen, während die geflügelten Männchen umherschwärmen. Das weibliche Insect wird nach 100 bis 115 Tagen brutfähig, es hat dann die Grösse einer Hundelaus; die Farbe wird bei vielen Thieren dann dunkler, allmälig roth; manche Thiere zeigen keine

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 466; Bd. CXV, S. 176.
[2]) Buchn. Repert. Bd. VIII, S. 203.
[3]) Literatur: John, Dessen chem. Tabellen. S. 127. — Pélletier et Caventou, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. VII, p. 90, T. VIII, p. 255; Journ. de pharm. T. IV, p. 193. — Letellier, Journ. de pharm. et de chim. 1844. Dec. p. 423; Pharm. Centralbl. 1845, S. 267. — Nobrega, Pharm. Journ. and transact. T. VIII, p. 342; Pharm. Centralbl. 1849, S. 364. — Chevreul, Compt. rend. de l'acad. T. XXVI, p. 375; Pharm. Centralbl. 1846. S. 361. — Warren de la Rue, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 1; Pharm. Centralbl. 1848, S. 81,

Farbenveränderung, aber sind am Hintertheil breiter und zeigen einen baumwolleähnlichen Flaum.

Die Mutterthiere werden, sobald die junge Brut unter ihnen sichtbar ist, zu 4 bis 6 in kleine 2 Zoll grosse Stückchen lockeren Kattun gebracht, und dieser auf der Unterseite der Pflanzen befestigt; die junge Brut kriecht durch die Maschen des Kattuns auf die blattartigen Zweigen und vertheilt sich dort.

Im Süden Teneriffas werden jährlich zwei Ernten gemacht. Man soll dort von 1 Acker trockenem Land mit Cactus bepflanzt 300, im günstigen Fall selbst 500 Pfd. Cochenille erhalten.

Die Cochenille wird durch Trocknen in der Sonne, auf heissen Platten oder in Oefen, oder durch kurzes Eintauchen oder Uebergiessen mit heissem Wasser getödtet. Die durch Wasser getödtete Cochenille soll mehr rothbraun aussehen, während die durch Trockenen getödtete mehr schwärzlich oder aschgrau mit einem silberfarbenen Ueberzug erscheint; letztere wird vorgezogen. Man reinigt die trockene Waare zuerst von Staub und anhängender Unreinigkeit durch Schütteln in Säcken, um den weissen Flaum abzureiben; durch Absieben wird sodann der feine Staub entfernt, und hernach werden die grösseren Stücke von den kleineren sortirt.

Die jährliche Production von Cochenille auf Java soll 1853 schon über 90000 Pfd. betragen haben; und doch ward die Cochenille-Production hier erst 1836 eingeführt durch zwei lebende Insecten, welche von Westindien gebracht wurden.

Im Handel kommt die Cochenille in Gestalt von 1 bis 2 Linien langen, fast eiförmigen, unten etwas gehöhlten, oben gewölbten runzlichen Körnchen vor, deren etwa 70000 auf ein Pfund gehen. Sie ist geruchlos, leicht zerreiblich, enthält inwendig eine dunkelrothe körnige Masse, die ein schön dunkelrothes Pulver giebt; ihr Geschmack ist bitter schwach adstringirend, und sie verbrennt unter Hinterlassung von wenig Asche, wie andere Thierstoffe. Die Cochenille schwillt in Wasser beträchtlich an, so dass die Gestalt des Thieres und seine drei Fusspaare deutlich erkennbar werden.

In Mexico unterscheidet man hauptsächlich eine ordinäre Cochenille, *Grana sylvestra*, die sich auf wildem Cactus findet, und die *Grana fina*, welche auf cultivirtem Cactus gezogen wird; von der letzteren unterscheidet man die Zaccatilla, welche schon Brut erzeugt hat, von einer schwereren Sorte, die vor der Brut getödtet wurde. An der Küste der Canarischen Inseln kann man jährlich drei bis vier Ernten halten, wenn man die Brut in einer gesonderten Pflanzung zieht.

In Frankreich kommen im Grosshandel vier Sorten Cochenille vor; die schwärzlich graue, *Cochenille rosette*, gilt für die beste Sorte; ihr nahestehend ist die graue canarische Cochenille; dann folgt drittens eine schwarzgraue Sorte, die sogenannte Zaccatilla Nro. 2; die vierte Sorte ist die schwarze Cochenille oder Zaccatilla Nro. 3. Die algerische Cochenille giebt eine mehr gelbliche Auflösung, die bei Zusatz von Alkali auch schön roth wird; ihr Färbevermögen ist etwa $^4/_5$ von dem der feinen Zaccatilla.

Um den Gehalt mehrerer Cochenillesorten an Farbstoff zu prüfen, wird je 1 Gramm Cochenille gepulvert, mit 1000 Grammen Wasser und 20 Tropfen Alaunlösung eine Stunde im Wasserbade erwärmt; die mehr oder weniger tiefe Farbe der Lösung giebt, bei gleicher Nüance, den

Gehalt an Farbstoff. Auch durch Färben von Wolle mit diesen Auszügen lässt sich der Gehalt an Farbe ermessen.

Robiquet bestimmte den relativen Farbstoffgehalt durch titrirte Chlorlösung; Anthon fällt mit einer titrirten Lösung von Thonerdesalz. Zweckmässiger ist die Bestimmungsmethode von Penny unter Anwendung von Ferridcyankalium; er zieht 1 Grm. Cochenille mit 50 C.C. verdünnter Kalilösung aus, verdünnt mit 100 C.C. kaltem Wasser. Die erkaltete schön purpurfarbene Lösung wird so lange mit einer titrirten Ferridcyankaliumlösung (1 Grm. Salz auf 200 C.C. Lösung) versetzt, bis sie rothbraun geworden ist. Alle diese Methoden geben nur relative Resultate zur Vergleichung verschiedener Sorten Cochenille unter einander.

Meistens wird die silbergraue Cochenille für die bessere gehalten, zuweilen soll aber auch die schwärzere Sorte reich an Farbstoff sein, in Bordeaux wird wenigstens die graue Sorte künstlich durch Behandeln mit siedendem Wasser in schwarze verwandelt. Häufiger sucht man durch Bestäuben mit weissen Pulvern, wie Kreide, Amylum, Talkpulver, Schwerspath und selbst Bleiweiss, der Cochenille ein silbergraues Ansehen zu geben. Es ist auch schon ganz gefälschte Cochenille im Handel vorgekommen, aus Erde, Sand und Glaspulver, mit ausgezogener Cochenille und Fernambuklack gefärbt.

Der Verbrauch an Cochenille ist sehr bedeutend, die Einfuhr in England ist von 300000 Pfd. im Jahre 1830 auf $2^1/_2$ Millionen Pfund im Jahre 1850 gestiegen.

Der weisse Staub, mit welchem schon das lebende Insect bedeckt ist, zeigt sich unter dem Mikroskop aus gekrümmten Cylindern von gleichmässigem Durchmesser, vielleicht Excrementen, bestehend; dieser Staub lässt sich mit Aether entfernen. Beim Zerschneiden des lebenden Insects fliesst eine kleine Menge purpurrother Flüssigkeit aus, welche den Farbstoff in kleinen Körnchen um einen grösseren farblosen Kern gruppirt enthält, und diese Gruppen schwimmen wieder in einer farblosen Flüssigkeit.

Die Cochenille ist vielfach untersucht, von John, Pelletier und Caventou. John fand 50 Proc. Coccusroth (Carmin); 10 Proc. wachsartiges Fett, 1,5 Proc. Salze (Chlorkalium und Chlorammonium, phosphorsauren Kalk, Eisenoxyd und Magnesia), 28,0 Proc. Thierstoffe, 10,5 Wasser. Pelletier und Caventou nehmen darin noch einen eigenthümlichen stickstoffhaltenden Körper an, der, nach ihnen, gleichsam das Fleisch des Insects bildet, und theils mit Leim, theils mit Albumin und Fibrin Aehnlicheit haben soll; sie nennen diesen Körper Coccin. Ausserdem erwähnen sie einer nicht näher untersuchten flüchtigen Fettsäure, welche sie Coccinsäure nennen.

Der Farbstoff der Cochenille ist die Carminsäure (s. Bd. II, 2, S. 802), von Warren de la Rue genauer untersucht. Ausserdem ist in dem wässerigen Auszug der Cochenille eine stickstoffhaltige krystallisirbare Substanz enthalten; um diese abzuscheiden, wird aus dem wässerigen Decoct der Cochenille die Carminsäure zuerst durch angesäuertes essigsaures Bleioxyd gefällt, die Mutterlauge sodann mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das aufgelöste Blei zu entfernen, und dann abgedampft bis zur Syrupsconsistenz; es scheidet sich dabei ein krystallinischer Körper als kreideartige Masse ab, beim Concentriren der Mutterlauge wird noch mehr davon erhalten; der Rest der Lauge trocknet zu einer

weichen nicht weiter untersuchten Masse ein, die etwa 10 bis 12 Procent der Cochenille beträgt, von der ein Theil in Alkohol, der dabei bleibende Rückstand aber in Wasser löslich ist.

Der krystallinische kreideähnliche Körper ist eine Stickstoffverbindung, ihre empirische Zusammensetzung = $C_{18}H_{11}NO_6$. Dem ganzen Verhalten wie dem Ansehen nach zeigt diese Substanz grosse Aehnlichkeit mit dem Tyrosin von Liebig, dessen Zusammensetzung aber eine verschiedene, $C_{16}H_9NO_5$, ist. Diese Substanz ist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und Aether; Salzsäure löst sie und verdampft beim Erwärmen, ohne die Substanz zu verändern; in starker Salpetersäure löst sie sich unter Gasentwickelung, beim Abdampfen bilden sich lange Krystalle von einer neuen Säure; beim Erhitzen mit Salpetersäure erfolgt eine vollständige Zersetzung, oft unter Abscheidung von Kohle.

Die Substanz löst sich in Alkalien und in Ammoniak, Säuren scheiden sie aus dieser Auflösung ab. Verbindungen der Substanz konnten nicht erhalten werden.

Die Cochenille giebt beim Auskochen mit Wasser eine hochrothe Flüssigkeit, welche durch Gallustinctur und starke Säuren rothgelb, durch Kalkwasser schön violett gefärbt, durch Bleizucker violettblau, durch Ammoniak schön roth gefällt, durch Eisenchlorid dunkelschwarzbraun und durch eine grosse Menge davon olivengrün, und durch Alaun hochroth gefärbt wird.

Es bleibt beim Auskochen eine bräunliche thierische Substanz zurück.

Auch Alkohol entzieht der Cochenille den rothen Farbstoff.

Die übrigen Coccusarten enthalten wohl denselben Farbstoff wie *C. cacti*, aber sie enthalten ihn in geringerer Menge, daher mit anderen Substanzen mehr verunreinigt; so ist z. B. der *C. polonicus* so reich an Fett, dass man dieses zuerst durch Auspressen fortschaffen muss [1]).

Die Cochenille dient hauptsächlich zur Darstellung von Carmin und Carminlacken (s. d. Art); ferner zum Färben von Scharlach (zuerst mit Orlean dann Cochenilledecoct mit Weinstein und Zinnchlorür-chlorid) und Carmoisinroth (Cochenille mit Weinstein und Zinnsalz) auf Wolle und Seide, zur Darstellung der Schminkläppchen (*Bezetta rubra*, s. Bd. II, 1, S. 1029), von Malerfarben, von rother Dinte; ein Zusatz von Cochenille oder Cochenilleabkochung dient zum Färben von Zahnpulver, Conditoreiwaaren, Liqueuren und dergl. (s. auch unter Carmin).

Fe.

Cochenilleroth ist eigentlich Carmin; es kommt unter diesem Namen aber jetzt eine prächtige rothe Farbe vor, die bedeutende Mengen von arsensaurer Thonerde enthält, daher in hohem Grade giftig ist.

Cochlearia. Zu dieser Pflanzengattung gehört das Löffelkraut, *C. officinalis*, und der Meerrettig, *C. Armoracia*; beide Substanzen sind ausgezeichnet durch ihre Schärfe, welche von einem schwefelhaltenden ätherischen Oele herrührt, dem Senföl (Rhodanallyl s. Bd. I, S. 569) ähnlich oder wahrscheinlich damit identisch; wenig-

---

[1]) Vergl. Berzelius' Lehrbuch d. Chem. 1840. 3te Aufl. Bd. IX, S. 765.

stens ist das Oel des Meerrettigs Rhodanallyl (Hubatka[1]), während das Oel des Löffelkrauts, nach Geiseler[2]), ein Oxysulfuret des Allyls ist, C_6H_5SO; sein specif. Gewicht ist 0,942; es ist also leichter als Wasser. Mit Ammoniak giebt es eine dem Thiosinamin analoge krystallisirbare Verbindung, $C_6H_5SO.NH_3$.

Das Löffelkraut enthält das Oel nicht fertig gebildet, sondern es ist hier ein Körper, der erst beim Einwirken des in dem Körper enthaltenen Myrosins bei Gegenwart von Wasser in ätherisches Oel übergeht. Nach Winckler[3]) ist es ein neutraler Stoff, der durch gleichzeitige Einwirkung von Kalk und Myrosin das Oel liefert.

Der durch Destillation dargestellte Löffelkrautspiritus ist eine Lösung des Oels in Branntwein; aus dieser Lösung setzen sich beim längeren Stehen geruchlose Krystalle von sogenanntem Löffelkrautcamphor (s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 935) ab.

Das frische Löffelkraut enthält neben 92,2 Proc. Wasser 1,6 Proc. Asche; nach Geiseler ist diese sehr reich an Kali, nach Braconnot enthält sie Natron. Diese Base ist zum Theil an Salpetersäure gebunden, nach Braconnot an eine organische der Aepfelsäure ähnliche Säure.

Die Meerrettigwurzeln geben ein flüchtiges Oel (*Oleum armoraciae*), welches identisch mit Rhodanallyl ist; es scheint, dass dieses Oel in der Wurzel fertig gebildet enthalten ist (s. 1ste Aufl. Bd. V, S. 143).

Cochlearia Draba, eine Crucifere, giebt bei der Destillation mit Wasser ein ähnliches ätherisches Oel wie die Samen von *Raphanus sativus* (Pless[4]).

In dem frischen Kraut von *Cochlearia anglica* fand Herapath 2,42 Proc., in dem getrockneten Kraut 21,1 Proc. Asche, diese enthält 78,1 Proc. in Wasser lösliche, und 21,9 Proc. darin unlösliche Theile; 100 Theile Asche enthielten:

Lösliche Theile.		Unlösliche Theile.	
Kali	0,1	Kohlensauren Kalk	7,2
Natron	7,7	Kohlensaure Magnesia	1,3
Kohlensäure	3,6	Phosphorsauren Kalk	10,3
Schwefelsäure	3,1	Phosphorsaures Eisenoxyd	0,6
Chlornatrium	63,6	Kieselerde	2,5

Fe.

Cochlearin, syn. Löffelkrautcamphor.

Cocin, Cocinin, Cocostearin, cocinsaures Glyceryloxyd oder Lipyloxyd. Da die Existenz einer eigenthümlichen Cocinsäure mit Sicherheit sehr zweifelhaft ist, so kann man auch nicht von der Existenz des Glycerids dieser Säure sprechen. Brandes hat das durch Auspressen von Cocosnüssen erhaltene Fett in siedendem Alkohol von 97 Proc. wiederholt umkrystallisirt. Es wird so ein blättrig krystallinisches schneeweisses Fett erhalten von 0,92 specif. Gewicht bei 8° C., es löst sich leicht in reinem weniger leicht in gewöhnlichem Aether, es löst sich bei 20° C. in 40 Thln., bei 44° C. in etwa 12 Thln. absolutem Alkohol, in wässerigem Alkohol von 0,75 löst es sich wenig

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 143. — [2]) Archiv d. Pharm. Bd. CXLVII, S. 136 u. 257. — [3]) Jahrbuch f. prakt. Pharm. Bd. XVIII, S. 319. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 40.

in der Kälte, leichter in der Wärme und krystallisirt beim Erkalten[1]). Bei der trockenen Destillation wird es zersetzt (Brandes[2]). Die Säure dieses Glycerids ist nicht untersucht. *Fe.*

Cocinon nennt Delffs[3]) das Zersetzungsproduct des neutralen cocinsauren Kalks durch trockene Destillation, nach ihm $C_{42}H_{42}O_2$, danach das Aceton der Säure $C_{22}H_{22}O_4$ (Cocinsäure von Saint-Evre); es wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein erhalten, krystallisirt in farblosen geruch- und geschmacklosen Blättchen, welche bei 58°C. schmelzen; der Siedepunkt liegt höher als der des Quecksilbers; sein chemisches Verhalten ist nicht näher geprüft.

Cocinoyl nennt Weltzien das Radical $C_{26}H_{25}$.

Cocinsäure, Cocosnusstalgsäure, Cocostearinsäure, Cocylsäure. Eine Fettsäure, welche mit Glyceryloxyd verbunden im Cocosnussöl sich findet, deren Eigenthümlichkeit und Zusammensetzung noch sehr zweifelhaft ist.

Bromeis[4]) hatte zuerst aus den festen Fettsäuren des Cocosnussöls eine bei 35°C. schmelzende Fettsäure ausgeschieden, deren Zusammensetzung nach ihm $C_{27}H_{27}O_4$ ist; nach den neueren Atomgewichten berechnet sich als wahrscheinlicher die Formel $C_{26}H_{26}O_4$. Heintz[5]) gab später an, eine Säure von gleicher Zusammensetzung im Wallrath gefunden zu haben. Saint-Evre[6]) stellte die Cocinsäure auch aus Cocosnusstalg dar, fand sie aber $= C_{22}H_{22}O_4$, ihren Schmelzpunkt = 34,5°C. Fehling erhielt eine Säure, welche den Schmelzpunkt und das unkrystallinische wachsartige Ansehen der Bromeis'schen Säure hatte, deren Zusammensetzung aber genau der Formel $C_{26}H_{26}O_4$ (nach den neueren Atomgewichten gefunden im Mittel 72,9 Kohlenstoff, 12,2 Wasserstoff) entspricht. Ausserdem sind noch andere Fettsäuren im Cocosnusstalg (s. d. Art.) enthalten.

Wir haben also wenigstens zwei verschiedene Cocinsäuren, die von Bromeis, $C_{26}H_{26}O_4$, und von Saint Evre, $C_{22}H_{22}O_4$.

Bromeis stellte die Säure durch Verseifen des Cocosnussfetts, Auspressen der Fettsäuren zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Alkohol dar. Die reine Säure ist meist geruchlos, schmilzt bei 35°C. und erstarrt zu einer porcellanartigen an den Rändern durchscheinenden Masse, die sich unverändert destilliren lässt.

Saint-Evre zersetzt die Natronseife von Cocosnussöl mit essigsaurem Blei, zieht die Bleiseife mit Aether aus, zersetzt die ungelöste Seife mit Säure, und krystallisirt die Fettsäure aus Alkohol um. Die Säure krystallisirt durch Erkalten der gesättigten Lösung in wässerigen Alkohol in Nadeln, während sie beim Verdampfen einer Lösung in starkem Alkohol sich in amorphen Massen abscheidet, sie schmilzt bei 34,5°C. und verflüchtigt sich nur in einem Gasstrom unzersetzt.

---

[1]) Duffy giebt den Schmelzpunkt von Cocinin zu 33,5°C., den Erstarrungspunkt zu 29,3°C. an, aber nicht die Zusammensetzung dieses Körpers. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 115. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVI, S. 587; Pharm. Centralbl. 1852, S. 105. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 277. — [5]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVII, S. 267; Bd. XC, S. 137; Bd. CII, S. 588; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 300; Bd. XCII, S. 391; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 30; Bd. LX, S. 301; Bd. LXII, S. 482. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 95; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 341.

Nach Heintz ist die von ihm aus Wallrath dargestellte Säure ein Gemenge von Laurinsäure und Myristinsäure, und er hält auch die Säure von Bromeis für ein solches Gemenge und, nach ihm, ist unzweifelhaft auch die Säure von Saint-Evre ein Gemenge; hierfür spricht namentlich die amorphe wachsartige Beschaffenheit der ersteren und der niedrige Schmelzpunkt beider; während nämlich die Laurinsäure, $C_{24}H_{24}O_4$ bei nahe 44°C., und die Myristicinsäure, $C_{28}H_{28}O_4$, bei nahe 54°C. schmilzt, zeigt die Säure von Bromeis, der Zusammensetzung nach zwischen beiden stehend, nur einen Schmelzpunkt von 35°C.; Heintz hat nun nachgewiesen, dass gemengte Fettsäuren oft einen niedrigeren Schmelzpunkt haben, als jede der constituirenden Säuren für sich (s. 1ste Aufl. Bd. VII, S. 372), und dass namentlich ein Gemenge von 14 Thln. Laurinsäure mit 3 Thln. Myristinsäure für sich so wohl als auch gemengt mit 6 bis $6\frac{1}{2}$ Thln. Palmitinsäure bei nahe 35° C. schmilzt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass Bromeis' Cocinsäure ein Gemenge ist. Ebenso wahrscheinlich ist Saint-Evre's Säure nicht eigenthümlich, sondern besteht aus gemengten Fettsäuren von niedrigerem und höherem Atomgewicht.

Bromeis und Saint-Evre haben einige Salze der betreffenden Fettsäure dargestellt; sie zeigen im Allgemeinen die Eigenschaften der gewöhnlichen fettsauren Salze; die cocinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, sie werden beim Abdampfen gelatinös und sind nach dem Austrocknen amorph.

Der cocinsaure Baryt, $BaO.C_{26}H_{25}O_3$, ist in kochendem Alkohol löslich. Das Bleisalz ist unlöslich in Aether. Das Silbersalz von Saint-Evre, $AgO.C_{22}H_{21}O_3$, ist bei 55° C. schmelzbar.

Es erscheint unnöthig, weiter hier auf die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze einzugehen, da die Eigenthümlichkeit derselben stark bezweifelt werden muss. *Fe.*

Cocinyl wäre das Radical $C_{26}H_{25}O_2$, wenn die Cocinsäure, $C_{26}H_{26}O_4$, eine eigenthümliche Säure wäre.

Cocosnussöl, Cocosnussbutter, Cocosnusstalg, Cocosöl. Dieses Fett, welches jetzt in so grosser Menge in Europa verwendet wird, namentlich zur Fabrikation von Seife, wobei es dem Fabrikanten den Vortheil gewährt, schnell eine verhältnissmässig wasserreiche Seife von fester Beschaffenheit zu liefern (s. Seife, 1ste Aufl. Bd. VII, S. 764), kommt besonders von der Westküste von Afrika und von Java [1]). Es wird dort durch Auskochen oder Auspressen der Cocosnüsse erhalten, die Früchte verschiedener Cocospalmen, *Cocus nucifera*, *C. butyracea*, und wohl anderer noch.

Das Cocosnussöl ist weisslich, von Salbenconsistenz, zeigt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren, schmeckt mild, schmilzt bei 20° C., löst sich in der Hitze in starkem Alkohol und Aether, leicht in flüchtigen und fetten Oelen, Benzol u. s. w.

Das Cocosnussöl wird schnell ranzig und lässt sich leicht verseifen. Es ist ein Gemenge von verschiedenen Glyceriden, enthält zum Theil aber

---

[1]) Hier sollen 1853 allein 30000 Ctr. Cocosöl gewonnen sein. S. Archiv d. Pharm. Bd. CXLIX, S. 99.

auch freie Fettsäuren. Beim Verseifen bilden sich flüchtige und nicht flüchtige Fettsäuren; die flüchtigen Fettsäuren, welche durch Destillation der freien Fettsäuren mit Wasser abgeschieden werden, enthalten vorwaltend Caprilsäure, neben wenig Capronsäure und Caprinsäure; in den nicht flüchtigen Fettsäuren sind die flüssigen noch nicht näher untersucht, aus den festen fetten Säuren lassen sich durch Krystallisation aus Alkohol mehrere abscheiden; in reichlicher Menge wird eine bei 28° C. schmelzende Fettsäure, $C_{24}H_{24}O_4$ [1]), erhalten (gefunden bei zehn Analysen 71,6 bis 72,0 Kohlenstoff und 12,1 bis 12,2 Wasserstoff; berechnet 72,0 Kohlenstoff, 12,0 Wasserstoff; Fehling), d. i. die Zusammensetzung aber nicht der Schmelzpunkt der Laurinsäure. Saint-Evre erhielt die Säure $C_{22}H_{22}O_4$, und Bromeis die Säure $C_{26}H_{26}O_4$ (s. Cocinsäure); ausserdem ward in bedeutender Menge eine Säure $C_{28}H_{28}O_4$ gefunden, d. i. Myristinsäure (gefunden in sechs Analysen, 73,4 bis 73,8 Kohlenstoff und 12,4 bis 12,6 Wasserstoff, berechnet 73,7 Kohlenstoff, 12,3 Wasserstoff Fehling [2]); Schmelzpunkt gefunden 49° C. (reine Myristinsäure, Schmelzpunkt 53,8° C.); über die Identität beider Säuren bleibt danach kaum Zweifel. Görgey [3]) fand dann noch eine bei 56° C. schmelzende Fettsäure, $C_{30}H_{30}O_4$, welche er nach Untersuchung des Silbersalzes für ein Gemenge von Myristinsäure und Palmitinsäure ($C_{32}H_{32}O_4$) hielt, Fehling hat auch reine Palmitinsäure gefunden (gefunden: Schmelzpunkt 55° C., Kohlenstoff 74,6, Wasserstoff 12,6); wahrscheinlich ist noch Stearinsäure in geringer Menge in diesem Fett (gefunden in den Salzen 9,8 Natron, 21,4 Baryt, 27,4 Silber; berechnet 10,1 Natron, 21,7 Baryt, 27,4 Silber). Die festen Fette des Cocosnussöls werden von den leichter schmelzbaren auch durch Auspressen getrennt, um erstere zur Kerzenfabrikation zu verwenden.

Durch fortgesetztes Behandeln der festen fetten Säuren des Cocosnussöls mit Salpetersäure erhielt Wirz [4]) Lepargylsäure, Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure und eine ölige Masse, welche Nitrocaprinsäure und Nitrocaprilsäure enthält. *Fe.*

Cocostalgsäure s. Cocinsäure.

Cocostearin, syn. Cocin.

Cocostearinsäure, Cocostearylsäure, Cocostalgsäure, syn. Cocinsäure.

Cocyl nennt Löwig das Radical $C_{26}H_{25}$.

Cocylsäure, syn. Cocinsäure.

Codeïn. Nichtflüchtige organische Base, im Opium enthalten. Von Robiquet (1832) entdeckt. Formel: $C_{36}H_{21}NO_6 + 2\,HO$ (Anderson). Nach Regnault war früher die Formel: $C_{35}H_{20}NO_5$

---

[1]) Die erst nach dem Druck obigen Artikels erschienene Arbeit von Oudemanns giebt an, dass er reine Laurinsäure mit dem Schmelzpunkt von ungefähr 43° C. durch fractionirte Fällung der Natronseife erhalten hat. S. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 367. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 399. — [3]) Ebendas. Bd. LXIV, S. 341. — [4]) Ebendas. Bd. CIV, S. 257; Chem. Centralbl. 1858, S. 248.

angenommen. Nach How ist die Base wahrscheinlich eine secundäre Aminbase: $C_{36} H_{20} O_6 N$. Das Codeïn ist von Robiquet [1]) von Couërbe [2]), Regnault [3]) und einigen anderen Chemikern [4]), besonders ausführlich von Anderson [5]), untersucht.

Zur Darstellung des Codeïns wird der bis zur Syrupsconsistenz abgerauchte wässerige Opiumauszug mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt, die Masse mit etwas Wasser verdünnt, der gebildete mekonsaure Kalk abgeschieden, mit kleinen Mengen Wasser einige Male ausgewaschen und ausgepresst. Die so erhaltene Flüssigkeit wird abgedampft, wobei man zur Neutralisation der freien Säure Stücke von Marmor hineinlegt, von dem aufs Neue ausgeschiedenen mekonsauren Kalk abgiesst und ruhig hinstellt, worauf ein Doppelsalz von salzsaurem Morphin und Codeïn krystallisirt. Die von dem Salz abgepresste Mutterlauge ist schwarzbraun und enthält kein Doppelsalz mehr. Das erhaltene gefärbte Salz löst man in Wasser, setzt Chlorcalcium hinzu und verdunstet, bis die Lösung beim Erkalten durch Ausscheidung von Krystallen gesteht; letztere werden durch Auspressen von der Mutterlauge, die fast nur Chlorcalcium noch enthält, befreit, dann in mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung wiederum verdunstet, bis sie beim Erkalten gesteht; aus der Masse wird dann von Neuem die Mutterlauge ausgepresst, die jetzt wenig Chlorcalcium, dagegen noch etwas von den organischen Basen enthält, welche man daraus wieder niederschlagen kann. Das gefärbte Salz wird zur Reinigung unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalk zur Sättigung der Säure in heissem Wasser gelöst, und dann mit Thierkohle digerirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt, wobei es farblos bleiben muss, und dann zur Krystallisation verdunstet. Beim Lösen der so erhaltenen Krystalle in Wasser und Versetzen mit Ammoniak wird nur das Morphin gefällt, während das Codeïn mit dem Ammoniak ein lösliches Doppelsalz bildet. Das Filtrat wird verdunstet, nöthigenfalls wieder filtrirt, wenn sich dabei noch etwas Morphin abscheidet; die concentrirte Lösung wird dann mit Kalilauge gefällt, wobei unreines Codeïn sich abscheidet als eine zuerst klebrige, dann aufquellende und erhärtende Masse, die nach dem Zerreiben und Abwaschen mit Wasser in kochendem Aether gelöst wird, aus welcher Lösung nach Zusatz von etwas Wasser wasserhaltendes Codeïn krystallisirt (Robiquet).

Winkler [6]) zieht zur Darstellung von Codeïn das Opium mit kaltem Wasser aus, fällt mit Ammoniak das Morphin, dann durch Chlorcalcium die Mekonsäure und zuletzt durch Bleiessig die färbenden Bestandtheile. Die vom Bleiniederschlag getrennte Flüssigkeit wird filtrirt, durch Schwefelsäure das übrige Blei gefällt, abermals filtrirt, das Filtrat mit einem Ueberschuss von Aetzkali vermischt, und die Mischung so lange mit der Luft in Berührung gelassen, bis sich kohlensaures Kali gebildet hat. Schüttelt man nun das Ganze mit Aether,

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LI, p. 259; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. V, S. 106. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIX, p. 158. — [3]) Ibid. T. LXVIII, p. 136. — [4]) Gregory, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 44; Will, Ebendas. S. 44; Gerhardt, Revue scient. T. X. p. 203. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 341; Edinburgh. Transact. T. XX, part I, p. 57; Pharm. Centralbl. 1851, S. 337; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 424. — [6]) Repert. f. Pharm. Bd. XLIV, S. 459.

so löst dieser das Codeïn. Merck[1]) fällt das Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Morphin und Codeïn durch reines Natron, behandelt den Niederschlag mit kaltem Weingeist, sättigt die weingeistige Lösung mit Schwefelsäure, destillirt den Alkohol ab, und setzt zu dem Rückstande so lange kaltes Wasser, als noch eine Trübung erfolgt. Hierauf wird filtrirt, das Filtrat bis zur Syrupsconsistenz verdunstet und der Rückstand in einer geräumigen Flasche mit überschüssiger Kalilauge und Aether geschüttelt, welcher das Codeïn löst. Schon nach einigen Stunden scheidet sich ein grosser Theil des Codeïns aus der ätherischen Lösung aus und das noch Gelöste wird durch freiwilliges Verdunsten gewonnen. Das Codeïn wird durch Weingeist vom beigemengten Oele befreit, welches die Krystallisation sehr verhindert.

Anderson schlägt zur Entfernung des grössten Theiles des Salmiaks aus den Mutterlaugen, aus welchen das Morphin mittelst Ammoniak gefällt wurde, vor, die Flüssigkeit vorher zur Krystallisation abzudampfen und die ausgeschiedenen Krystalle durch Pressen von der Mutterlauge zu trennen. Nachdem man durch mehrmaliges Umkrystallisiren von Salmiak ziemlich freie Krystalle erhalten hat, löst man dieselben in heissem Wasser und fügt eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali hinzu, wodurch das Codeïn zum Theil sogleich als eine ölige nach und nach erhärtende Masse gefällt wird, während ein anderer Theil beim Erkalten der Lösung sich in Krystallen abscheidet. Durch Abdampfen der Mutterlauge erhält man eine weitere Krystallisation; zuletzt, nachdem dieselbe auf ein sehr geringes Volumen gebracht worden ist, scheiden sich beim Erkalten eine Masse seideglänzender Nadeln von Morphin aus, welches durch die überschüssige Kalilauge in Lösung erhalten wurde.

Die unreinen Krystalle von Codeïn reinigt man durch Lösen in Chlorwasserstoffsäure, Kochen mit Thierkohle und nochmaliges Fällen mit kaustischem Kali. Zuletzt löst man dieselben, zur Trennung von jeder Spur von Morphin, in wässerigem Aether, der jedoch frei von Alkohol sein muss, indem bei Gegenwart desselben nach dem Verdunsten des Aethers eine syrupartige Flüssigkeit bleibt, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Nimmt man dagegen wasserfreien Aether, so löst sich das Codeïn bedeutend schwieriger und man erhält beim Verdunsten kleine Krystalle von wasserfreiem Codeïn.

100 Pfund Opium sollen 6 bis 8 Unzen Codeïn geben (Robiquet).

Das Codeïn krystallisirt aus wasserfreiem Aether in kleinen wasserfreien rectangulären Octaëdern mit Abstumpfungen und verschiedenen Modificationen. Aus wasserhaltendem Aether oder Alkohol, sowie aus Wasser in wasserhaltenden rhombischen Krystallen in verschiedenen Combinationen (Müller, Senarmont, Rammelsberg, Keferstein[2]) von 1,300 specif. Gewicht (Hunt).

Das Codeïn ist geruchlos und zeigt wenig Geschmack; es ist nicht sehr reichlich in Wasser löslich; 100 Thle. lösen bei 15° C. 1,26 Thle., bei 43° C. 3,7 Thle. und beim Sieden 5,9 Thle. Codeïn; wird überschüssiges Codeïn mit Wasser erhitzt, so schmilzt der nicht gelöste

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, S. 279.

[2]) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 380; Die neuesten Forschungen der krystallographischen Chemie, Leipzig 1857; Pogg. Annal. Bd. XCIX, S. 275; Jahresbericht v. Liebig u. Kopp 1850, S. 424; 1856, S. 547; 1857, S. 416.

Theil zu einer öligen Schicht. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Die Lösungen reagiren stark alkalisch, die alkoholische Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links $[\alpha] = - 118,2^0$; Zusatz von Säuren vermindert das Rotationsvermögen kaum (Bouchardat und Boudet). Das Codeïn löst sich in wässerigem Ammoniak nicht leichter als in Wasser, auch in Kalilauge ist es in geringer Menge löslich. Das wasserhaltende Codeïn verliert das Krystallwasser bei 100^0 C.; bei 150^0 C. schmilzt die wasserfreie Base und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; stärker erhitzt zersetzt sie sich; an der Luft erhitzt verbrennt sie mit Flamme.

Das Codeïn ist eine starke Base, es fällt die Salze von Blei, Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel u. a.

Nach Robiquet bewirken Gaben von 0,020 bis 0,030 Grm. Codeïn in 24 Stunden, besonders bei reizbaren Personen, ein Gefühl der Behaglichkeit und Ruhe und einen erquickenden Schlaf, während Dosen von 0,150 bis 0,120 Grm. einen schweren trunkenen Schlaf mit dem Gefühl der Betäubung nach dem Erwachen hervorbrachten, zuweilen auch Ekel und Erbrechen; mehr als 0,200 Grm. konnten in 24 Stunden nicht ohne Besorgniss ernster Zufälle gegeben werden.

Das Codeïn soll mit Candiszucker verfälscht vorkommen, ein Zusatz, der sich durch die grössere Löslichkeit in Wasser und geringere Löslichkeit in Alkohol erkennen lässt, so wie auch durch das Polarisationsvermögen; nach Robiquet [1]) soll man 0,500 Grm. reines Codeïn in 100 Cubikcentimeter Weingeist von mindestens 56 Procent lösen, diese Lösung giebt für die Uebergangsfarbe (röthlich blauer Strahl) bei reinem Codeïn eine Ablenkung von $- 11^0$.

Verwandlungen des Codeïns. Die Zersetzungen dieser Base und die Producte sind namentlich von Anderson untersucht.

1. Durch Salpetersäure. Wenn man Codeïn mit starker Salpetersäure übergiesst, so entwickeln sich beim Erhitzen reichlich rothe Dämpfe, und man erhält eine rothe Lösung, welche beim Abdampfen im Wasserbade eine gelbe harzartige Substanz zurücklässt, die sich in Alkohol so wie in Kali oder Ammoniak mit rother Farbe löst, und beim Kochen mit Alkalien reichlich Methylamin entwickeln soll (Anderson); weiter ist dieser Körper nicht untersucht.

Mit verdünnter Salpetersäure giebt das Codeïn Nitrocodeïn ohne Entwickelung rother Dämpfe (s. unten S. 141).

2. Durch Schwefelsäure. Löst man Codeïn in einem Ueberschuss von mässig concentrirter Schwefelsäure und digerirt die Lösung auf dem Sandbade, so nimmt dieselbe nach und nach eine dunkle Farbe an und giebt nun mit kohlensaurem Natron einen Niederschlag, wie die Codeïnsalze dieses nicht thun. Der so erhaltene Niederschlag ist modificirtes oder amorphes Codeïn. Durch vorsichtige Regulirung der Temperatur kann dasselbe rein erhalten werden, doch ist es nicht sehr beständig. Nachdem die Behandlung einige Zeit fortgesetzt worden ist, fällt man mit kohlensaurem Natron. Der erhaltene graue Niederschlag wird gewaschen, in Alkohol gelöst und aus der Lösung mittelst Wasser wieder gefällt. So gereinigt, bildet das amorphe Codeïn ein graues Pulver, mit mehr oder weniger grünem Schein; es löst

---

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XXXI, p. 10; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 271.

sich nicht in Wasser, mit Leichtigkeit in Alkohol, und wird aus letzterer Lösung durch Aether gefällt. Bei 100° C. schmilzt dasselbe zu einer schwarzen harzigen Masse, löst sich in Säuren mit Leichtigkeit und bildet mit denselben amorphe Salze, welche beim Verdunsten zu braunen Harzen eintrocknen. Es zeigt ganz dieselbe Zusammensetzung wie das Codeïn (Anderson). Durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure erhält man ein tiefgrünes Pulver, welches Schwefel enthält und in seinen Haupteigenschaften mit dem Sulfomorphid Arppe's und dem entsprechenden Sulfonarcotid von Laurent und Gerhardt übereinstimmt (Anderson).

3. Durch Chlor oder Brom wird Wasserstoff in dem Codeïn ersetzt, es bildet sich Chlor- oder Bromcodeïn (s. S. 139 u. 140).

4. Durch Jod. Bei Einwirkung von Jod verbindet dieses sich einfach mit dem Codeïn zu Jodcodeïn (s. unten S. 143).

5. Wässeriges Chlorjod (dargestellt durch Einleiten von Chlorgas in ein wenig Wasser, welches vertheiltes Jod enthält, bis noch etwas des letzteren ungelöst ist) erzeugt in einer concentrirten Lösung von salzsaurem Codeïn einen gelben krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in siedendem Alkohol löslichen Niederschlag, der sich aus einer nicht zu concentrirten Lösung in sternförmigen Krystallgruppen abscheidet. Diese enthalten Jod, dessen Menge sich aber durch Umkrystallisiren vermindert; sie lösen sich in Salzsäure, und die Lösung scheidet sich beim Erhitzen als eine flüssige, später erstarrende Substanz ab; die Lösung wird auch durch Kali und Ammoniak gefällt, und giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der nach dem Platingehalt (12,2 Proc.) der Formel $C_{36}H_{19}I_2NO_6 . HCl . PtCl_2$ entspricht, also ein Bijodcodeïn enthielte; eine nähere Untersuchung ist nicht gegeben.

6. Durch Cyangas. Eine alkoholische Lösung von Codeïn absorbirt Cyangas, die anfangs gelbe, dann braune Flüssigkeit enthält Blausäure und eine basische Verbindung von Cyan mit Codeïn (s. unten Seite 142).

7. Durch Alkalien. Beim Erhitzen von Codeïn mit Kalihydrat, Kali- oder Natron-Kalk auf 120° bis höchstens 175° C. entweicht mit Wasserdämpfen neben Ammoniak ein eigenthümlich stechend riechendes Liquidum, welches Ammoniak, eine geringe Menge eines krystallisirbaren basischen Körpers neben Methylamin und Propylamin enthält. Der Retorteninhalt ist zimmtbraun, löst sich mit dunkler Farbe in Wasser, aus welcher Lösung Säuren einen braunen amorphen stickstoff haltenden Körper fällen.

8. Durch Jodäthyl. Wird Codeïn mit etwas Jodäthyl und der zur Lösung nöthigen Menge Alkohol einige Zeit erhitzt, so bildet sich Aethylcodeïn (s. Seite 139).

Abkömmlinge des Codeïns.

Im Codeïn kann 1 Aeq. Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt werden, danach ist also diese Base eine secundäre Amidbase. Von dem im Radical selbst enthaltenen Wasserstoff können ein oder mehrere Aequivalente durch Chlor oder Brom, Jod und Untersalpetersäure ersetzt werden. Jod und Cyan können sich unmittelbar mit Codeïn vereinigen, ohne die basischen Eigenschaften aufzuheben, wie das ja auch

bei anderen Basen, z. B. Chinin, Anilin, der Fall ist. Dadurch entstehen eine Reihe von Derivaten, welche nachstehend beschrieben werden sollen.

Aethylcodeïn.

Diese Base ist im reinen Zustande nicht bekannt; wird die Jodwasserstoffverbindung derselben mit Silberoxyd digerirt, so bildet sich eine stark alkalische Flüssigkeit, welche beim Eindampfen einen dunkelfarbigen amorphen halb durchscheinenden Rückstand hinterlässt, der mit Jodäthyl von Neuem behandelt zersetzt wird, indem sich verwickeltere Producte bilden, die nicht weiter untersucht sind.

Jodwasserstoff-Aethylcodeïn, $C_{36}H_{20}(C_4H_5)NO_6 . HI$, bildet sich beim zweistündigen Erhitzen von Jodäthyl mit Codeïn und der zur Lösung nöthigen Menge absoluten Alkohol in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° C. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in weissen Nadeln ab, das durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Das Salz krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln, es löst sich leicht schon in kaltem Wasser; beim Verdampfen der Lösung krystallisirt es. Seine Lösung wird weder von Kali noch von Ammoniak gefällt (How[1]).

Bromcodeïn.

Formel: $C_{36}H_{20}BrNO_6 + 3HO$. Von Anderson dargestellt. Um dasselbe zu erhalten, setzt man zu feingepulvertem Codeïn nach und nach in kleinen Mengen Bromwasser. Die Basis wird rasch gelöst, und die Mischung nimmt eine eigenthümliche charakteristische rothe Farbe an. Hat man hinreichend Bromwasser zugesetzt, so scheidet sich, wenn dies ganz concentrirt war, eine geringe Menge von Krystallen von Bromwasserstoff-Bromcodeïn ab. Sobald sich die ganze Menge des Codeïns gelöst hat, fällt man durch Ammoniak alles Bromcodeïn in Form eines silberweissen noch etwas unverändertes Codeïn enthaltenden Pulvers. Durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser, Lösen in Chlorwasserstoffsäure, Fällen mit Ammoniak und Krystallisiren aus Alkohol erhält man zuletzt das Bromcodeïn rein.

Es ist in kaltem Wasser kaum löslich, etwas mehr in heissem, und scheidet sich aus letzterem beim Erkalten in kleinen zweiflächig zugeschärften Prismen ab. In Alkohol löst es sich leicht, besonders in heissem, und lässt sich am besten aus einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser krystallisirt erhalten. Diese Krystalle sind stets nur klein, aber blendend weiss. In Aether ist es kaum löslich. In der Hitze schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche etwas über ihrem Schmelzpunkt zersetzt wird. Das Bromcodeïn löst sich in kalter Schwefelsäure und wird beim Erhitzen mit derselben dunkel gefärbt. Von Salpetersäure wird es weniger angegriffen als das Codeïn selbst. Es verbindet sich, unter noch nicht ermittelten Umständen, bald mit 1 Aeq. (2,32 Proc.), bald mit 3 Aeq. (6,69 Proc.) Wasser.

Bromwasserstoffsaures Bromcodeïn: $C_{36}H_{20}BrNO_6 . HBr + 2HO$. Die bei der Bereitung des Bromcodeïns erwähnten Krystalle sind dieses Salz; es löst sich wenig in kaltem, sehr leicht in heis-

---

[1]) Chem. Soc. Quart. Journal T. VI, p. 125; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 336.

sem Wasser, und wird aus letzterem in Form von kleinen prismatischen Krystallen abgesetzt. Es verliert sein Krystallwasser noch nicht bei 100° C. (Anderson).

Chlorwasserstoffsaures Bromcodeïn krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, denen des chlorwasserstoffsauren Codeïns sehr ähnlich (Anderson).

Chlorwasserstoff-Bromcodeïn-Platinchlorid, $C_{36}H_{20}BrNO_6 . HCl + PtCl_2$, ist ein blassgelbes in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Von Anderson dargestellt.

Tribromcodeïn.

Formel: $C_{36}H_{18}Br_3NO_6$. Von Anderson dargestellt. Bei längerer Einwirkung von überschüssigem Bromwasser auf Bromcodeïn entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sich zuerst wieder löst, aber auf Zusatz von mehr Brom bleibend wird; dieses ist bromwasserstoffsaures Tribromcodeïn. Man lässt die Flüssigkeit 24 Stunden stehen, wo dann nach weiterem Bromzusatz sich noch mehr Niederschlag bildet; man fährt so fort, bis nach längerem Stehen auf Zusatz von Bromwasser, sich kein Niederschlag mehr bildet.

Der gelbe Niederschlag wird dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, darauf in verdünnter Salzsäure gelöst, und durch Ammoniak das Tribromcodeïn gefällt.

Die Base wird durch Auflösen in Alkohol und Zusatz von Wasser als ein voluminöses amorphes, nach dem Trocknen graues Pulver erhalten, welches sich nicht in Wasser und Aether, aber leicht in Alkohol löst. Sie löst sich weniger in kalter, leichter in heisser Chlorwasserstoffsäure, dabei scheint sie eine theilweise Zersetzung zu erleiden, denn es bleibt immer ein geringer ungelöster Rückstand. Beim Erhitzen auf Platinblech wird das Tribromcodeïn braun; bei seinem Schmelzpunkt zersetzt es sich vollkommen, wobei eine sehr schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt.

Das Tribromcodeïn ist nur eine sehr schwache Base; die Salze derselben sind sämmtlich in Wasser löslich und amorph.

Bromwasserstoffsaures Tribromcodeïn: $2(C_{36}H_{18}Br_3NO_6) . 3HBr$. Dieses Salz setzt sich bei der Bereitung des Tribromcodeïns ab als ein glänzend gelbes Pulver, welches vollkommen amorph und in kaltem Wasser nur wenig löslich ist; beim Erwärmen löst es sich in grösserer Menge (Anderson).

Chlorwasserstoffsaures Tribromcodeïn wird durch Lösen der Basis in heisser verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhalten und setzt sich beim Erkalten als ein amorphes Pulver ab.

Chlorwasserstoff-Tribromcodeïn-Platinchlorid, $C_{36}H_{18}Br_3NO_6 . HCl + PtCl_2$, wird aus der chlorwasserstoffsauren Lösung von Tribromcodeïn durch Platinchlorid in Form eines braungelben in Wasser und Alkohol löslichen Pulvers erhalten (Anderson).

Chlorcodeïn.

Formel: $C_{36}H_{20}ClNO_6 + 3HO$. Bei Einwirkung von Chlorgas auf trockenes Codeïn findet eine tiefergehende Zersetzung statt, und es bilden sich nicht näher untersuchte Producte. Durch Behandeln von Codeïn in wässeriger Auflösung mit Chlor erhält man eine tiefbraune fast schwarze Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak eine amorphe

harzartige Base gefällt wird. Besser gelingt die Darstellung des Chlorcodeïns durch Anwendung von chlorsaurem Kali und Salzsäure. Man setzt zu einer auf 60° bis 70° C. erwärmten Auflösung von Codeïn in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nach und nach chlorsaures Kali, bis in der Lösung durch Ammoniak ein Niederschlag entsteht, worauf man überschüssiges Ammoniak zusetzt; das Chlorcodeïn wird alsdann als krystallininisches silberweisses, gewöhnlich etwas gelblich gefärbtes Pulver gefällt, während eine röthlich gefärbte Flüssigkeit zurückbleibt, die Producte einer weiter gehenden Zersetzung enthält. Das gute Gelingen dieser Darstellung erfordert dieselbe Vorsicht, wie die Bereitung von Nitrocodeïn. Von einer geringen Menge unzersetzten Codeïns befreit man das Chlorcodeïn durch Lösen in Chlorwasserstoffsäure, Kochen mit Thierkohle, Fällen mit Ammoniak und Krystallisiren aus einer heissen weingeistigen Lösung.

In seinen allgemeinen Eigenschaften hat das Chlorcodeïn so grosse Aehnlichkeit mit dem Bromcodeïn, dass man beide leicht mit einander verwechseln kann. Es löst sich in heissem Wasser nur wenig und setzt sich daraus beim Erkalten in kleinen Prismen ab, welche, wie es scheint, mit den Krystallen des Bromcodeïns isomorph sind. Starker Alkohol löst das Chlorcodeïn, namentlich in der Wärme, mit Leichtigkeit, Aether dagegen nur wenig; von Schwefelsäure wird es in der Kälte ohne Veränderung gelöst, beim Erhitzen damit tritt Schwärzung ein. Beim Kochen mit Salpetersäure löst es sich unter Zersetzung; dabei entwickeln sich rothe Dämpfe neben eigenthümlichen sehr stechend riechenden Gasen. Die krystallisirte Basis enthält 3 Aeq. (7,48 Proc.) Wasser, welche bei 100° C. fortgehen.

Chlorwasserstoffsaures Chlorcodeïn krystallisirt in concentrisch gruppirten, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Chlorwasserstoff - Chlorcodeïn - Platinchlorid, $C_{36}H_{20}ClNO_6 . HCl + PtCl_2$, wird als ein gelber in Wasser leicht löslicher Niederschlag erhalten.

Schwefelsaures Chlorcodeïn, $C_{36}H_{20}ClNO_6, HO . SO_3 + 4 HO$, setzt sich aus der heiss gesättigten Lösung in sternförmig gruppirten, kurzen Prismen ab, welche sich leicht in Alkohol und Wasser lösen.

Nitrocodeïn.

Formel: $C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6$. Nach Anderson wird zur Darstellung dieser Nitrobase eine verdünnte Salpetersäure von 1,060 specif. Gewicht in einem Kolben schwach, nicht bis zum Sieden, erhitzt und dann feingepulvertes Codeïn zugefügt, während man das Gemisch bei gelinder Temperatur erhält, so lange bis eine herausgenommene Probe mit Ammoniak einen Niederschlag giebt, welcher nach mehrmaligen Prüfungen nicht mehr an Menge zunimmt. Die Flüssigkeit wird dann sogleich mit Ammoniak gesättigt und schnell bewegt, worauf ein dicker Niederschlag von Nitrocodeïn entsteht. Die Einwirkung geht sehr schnell vor sich und ist in wenigen Minuten beendigt, so dass man sehr auf die Zeit Acht haben muss, um den richtigen Punkt zu treffen, wo die Flüssigkeit mit Ammoniak zu sättigen ist. Entwickelung von rothen Dämpfen ist immer ein Zeichen, dass die Einwirkung zu weit gegangen und ein Theil des Codeïns in eine nicht weiter untersuchte rothe Substanz umgewandelt ist. Man thut daher wohl, die Operation zu unterbrechen, ehe die ganze Masse des Codeïns zersetzt ist.

Beim Zusatz von Ammoniak fällt das Nitrocodeïn in kleinen silberglänzenden Blättchen mit einem Stich ins Gelbe nieder. Man reinigt dasselbe durch Lösen in Chlorwasserstoffsäure, Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Fällen mit Ammoniak, wodurch aller Farbstoff und das etwa vorhandene unveränderte Codeïn entfernt wird. Hierauf lässt man es aus verdünntem Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisiren.

Das Nitrocodeïn krystallisirt aus Alkohol in Form von dünnen seideglänzenden hellrehbraunen Nadeln, welche sich beim Trocknen zu einer seideglänzenden Masse verfilzen. Aus einer Mischung von Alkohol und Aether erhält man es durch freiwilliges Verdunsten in gelben seideglänzenden Krystallen, welche sich unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung erkennen lassen. Es löst sich in geringer Menge in heissem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen Krystallen ab; in heissem Alkohol ist dasselbe leicht löslich und nur wenig in Aether. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei höherer Temperatur wird es plötzlich ohne Flamme zersetzt und hinterlässt eine dichte Kohle.

Wird Nitrocodeïn im Wasserbade mit Schwefelammonium behandelt, so nimmt die Lösung unter Abscheidung von Schwefel nach und nach eine dunkele Farbe an. Nach beendigter Einwirkung giebt Ammoniak mit der filtrirten Flüssigkeit einen braunen amorphen Niederschlag, welcher nach Auflösung in Chlorwasserstoffsäure und Kochen mit Thierkohle durch Fällung mit Ammoniak eine hellgelbe Basis liefert. Diese Substanz ist sehr verschieden von Nitrocodeïn, ausserordentlich löslich in Alkohol, und wird daraus als amorphes Pulver abgesetzt. Nur selten erhält man braune Krystalle. Anderson hat dieselbe nicht näher untersucht, ist aber der Ansicht, dass sie nach dem, was wir von den übrigen auf gleiche Weise entstandenen Basen wissen, die Formel $C_{36}H_{22}N_2O_6$ besitzen und den Namen Azocodeïn erhalten müsste.

Mit Säuren bildet das Nitrocodeïn leicht lösliche, neutral reagirende Salze, aus welchen Ammoniak oder Kali die Basis als krystallinisches Pulver abscheiden.

Chlorwasserstoffsaures Nitrocodeïn wird erhalten durch Auflösen von Nitrocodeïn in Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung liefert beim Eindampfen das Salz in Form einer harzigen nicht krystallisirbaren Masse.

Chlorwasserstoff - Nitrocodeïn - Platinchlorid, $C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6 . HCl + PtCl_2 + 4 HO$, fällt, nach Anderson, aus der Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid in Form eines gelben, in Wasser und Alkohol unlöslichen Pulvers.

Oxalsaures Nitrocodeïn, von Anderson dargestellt, krystallisirt in schönen gelben kurzen Prismen; leicht löslich in Wasser.

Schwefelsaures Nitrocodeïn: $C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6, HO.SO_3$. Krystallisirt in kurzen strahlig gruppirten Nadeln, und ist leicht löslich in heissem Wasser.

Cyancodeïn.

Bicyancodeïn. Formel: $C_{36}H_{21}NO_6 . Cy_2$. Von Anderson dargestellt. Wenn man in eine concentrirte Lösung von Codeïn in Al-

kohol Cyangas leitet, am besten ganz langsam, so wird es reichlich absorbirt, die Flüssigkeit wird zuerst gelb, dann braun, der Geruch nach Cyan verschwindet, dagegen zeigt sich der von Cyanwasserstoff, und es scheiden sich Krystalle ab, deren Menge bei fortgesetztem Einleiten von Cyangas zunimmt; die Krystalle werden abfiltrirt und die Mutterlauge nochmals mit Cyangas behandelt, wobei sich noch mehr Cyancodeïn abscheidet. Man wäscht die Krystalle mit etwas Alkohol nach, und löst sie dann in einem heissen Gemenge von Aether und Alkohol, in welche Lösung man nochmals Cyan leitet, um alles Codeïn zu zersetzen, worauf das Cyancodeïn sich in farblosen oder schwach gelb gefärbten Krystallen abscheidet. Diese sind dünne glänzende sechsseitige Blättchen, sie lösen sich schwierig in Wasser, leichter in Branntwein; beim Erkalten scheiden sie sich nicht wieder ab, beim Verdampfen der Lösung bleibt reines Codeïn zurück.

Das Cyancodeïn giebt mit Salzsäure ein krystallinisches Salz, das sich aber bald zersetzt, und auf Zusatz von Kali dann Ammoniak entwickelt; lässt man die Lösung in Salzsäure 24 Stunden stehen, so entwickelt sich Blausäure. Mit Oxalsäure und Schwefelsäure giebt das Cyancodeïn schwer lösliche Verbindungen, welche sich ebenfalls schnell zersetzen und dabei Ammoniak und Blausäure geben (Anderson).

Jodcodeïn.

Diese Base, $C_{36}H_{21}NO_6 . I_3$, nach Anderson, wird erhalten, wenn man concentrirte alkoholische Lösungen von gleichen Theilen Jod und Codeïn mengt und einige Zeit stehen lässt; das Trijodcodeïn setzt sich dann in dreieckigen tafelförmigen triklinometrischen Krystallen ab, welche bei durchfallendem Lichte schön rubinroth, bei reflectirtem Lichte dunkelviolett sind, und einen diamantähnlichen fast metallischen Glanz haben. Haidinger[1]) hat ihr optisches Verhalten genau untersucht; er nennt die Verbindung Andersonit. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser und Aether, lösen sich aber in Alkohol mit rothbrauner Farbe. Die Krystalle verlieren schon bei 100° C. Jod. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein; beim Erhitzen lösen sie sich mit dunkelbrauner Farbe. Salpetersäure greift sie in der Wärme nur langsam an. Siedende Kalilauge entzieht ihnen alles Jod und hinterlässt reines Codeïn. Wird eine Lösung von Jodcodeïn mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich Schwefel ab, die Lösung wird sauer, und giebt beim Abdampfen Krystalle von Jodwasserstoff-Codeïn. Gelöstes salpetersaures Silber schlägt aus gelöstem Jodcodeïn etwa $^7/_9$ des vorhandenen Jods nieder (Anderson). *Fe.*

Codeïnsalze. Das Codeïn ist eine starke Base, einsäurig, bläut die geröthete Lackmustinctur, löst sich leicht in wässerigen Säuren, und bildet meistens krystallisirbare Salze; sie sind sehr bitter, werden aus ihren Lösungen durch Kali gefällt (nach v. Planta nicht); Ammoniak scheidet bei längerem Stehen krystallisirbares Codeïn ab. Pikrinsäure giebt einen schwefelgelben Niederschlag. Die Salze werden durch Salpetersäure nicht roth und durch Eisenoxydsalze nicht blau

---

[1]) Poggend. Annal. Bd. LXXX, S. 553.

gefärbt; nach v. Planta färbt Salpetersäure sie gelb und beim Erwärmen pomeranzenroth, Galläpfeltinctur trübt sie, die Trübung verschwindet auf Zusatz von Salzsäure.

Chlorwasserstoff-Codeïn, $C_{36}H_{21}NO_6 . HCl + 4HO$, wird erhalten durch Sättigen von heisser verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Codeïn. War die Lösung concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten beinahe vollständig; aus verdünnteren Lösungen setzt sich das Salz in sternförmig gruppirten kurzen Nadeln ab, welche sich unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen mit zweifacher Zuschärfung zu erkennen geben. Löslich in 20 Thln. Wasser von 15° C., viel mehr in siedendem. Das Codeïn wird aus der kalt gesättigten Lösung durch Kali sogleich gefällt, Ammoniak giebt keinen Niederschlag, aber nach einiger Zeit scheiden sich farblose Krystalle aus. Bei 100° C. entweicht 1 Aeq. Wasser, die übrigen 3 Aeq. gehen erst bei 120° C. fort, wobei das Salz zugleich Säure verliert und alkalische Reaction annimmt.

Chlorwasserstoff-Codeïn-Goldchlorid ist ein röthlicher oder hellbrauner in Salzsäure ziemlich leicht löslicher Niederschlag.

Chlorwasserstoff-Codeïn-Palladiumchlorür ist ein gelber Niederschlag, der sich beim Kochen zersetzt unter Abscheidung von metallischem Palladium.

Chlorwasserstoff-Codeïn-Platinchlorid, $C_{36}H_{21}NO_6 . HCl + PtCl_2 + 4HO$. Beim Fällen einer ziemlich concentrirten Lösung von salzsaurem Codeïn mit Platinchlorid scheidet sich das Doppelsalz als ein hellgelbes Pulver aus, das in der Flüssigkeit oder feucht auf einem Filter gehalten nach und nach krystallinisch und orangeroth wird. Wendet man ganz verdünnte Lösungen von Codeïnsalz und Platinchlorid an, so scheidet sich das Doppelsalz erst nach einiger Zeit, dann aber in seideglänzenden Nadeln ab. Das Salz löst sich wenig in kaltem Wasser, beim Kochen damit wird es theilweise zersetzt. Es enthält Krystallwasser, von dem $^3/_4$ bei 100° C., das letzte $^1/_4$ erst bei 120° C. bei anfangender Zersetzung des Salzes fortgeht.

Chlorwasserstoff-Codeïn-Quecksilberchlorid wird aus Quecksilberchlorid und Codeïnsalz als weisser Niederschlag erhalten, der sich in kochendem Wasser und Alkohol löst und beim Erkalten sich dann in sternförmig gruppirten Nadeln ausscheidet.

Chromsaures Codeïn krystallisirt in gelben Nadeln.

Cyanwasserstoff-Codeïn ist nicht krystallisirbar.

Ferridcyanwasserstoff-Codeïn wird mit rothem Blutlaugensalz und salzsaurem Codeïn als ein krystallinischer leicht veränderlicher Niederschlag erhalten.

Ferrocyanwasserstoff-Codeïn. Beim Mischen alkoholischer Lösungen von Ferrocyanwasserstoff und Codeïn bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag, der in überschüssiger Cyanwasserstoffsäure löslich ist.

Jodsaures Codeïn ist ein leichtlösliches Salz, welches bei Ueberschuss von Säure in flachen Nadeln krystallisirt (Pelletier).

Jodwasserstoff-Codeïn: $C_{36}H_{21}NO_6 . HI + 2HO$. Man erhält dasselbe durch Auflösen von Codeïn in heisser Jodwasserstoffsäure; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in langen, glänzenden Nadeln ab, welche sich ziemlich schwer in kaltem (etwa in 60 Thln.), leichter dagegen in siedendem Wasser lösen. Die concentrirte Lösung

wird durch Ammoniak nach einiger Zeit gefällt. Das Salz verliert bei 100° C. kein Wasser.

Oxalsaures Codeïn, $2(C_{36}H_{21}NO_6, HO) . C_4O_6 + 6HO$, setzt sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kurzen Prismen, zuweilen in Schuppen ab. Löslich in 30 Thln. Wasser bei 15,5° C. und ungefähr in der Hälfte seines Gewichts bei 100° C. Es verliert bei 100° C. sein Krystallwasser, bräunt sich bei 120° C. und wird bei noch höherer Temperatur gänzlich zersetzt.

Phosphorsaures Codeïn: $C_{36}H_{21}NO_6, HO.2HO.PO_5 + HO$. Beim Sättigen von dreibasischer Phosphorsäure mit Codeïn erhalten. Die Lösung krystallisirt auch nach starkem Eindampfen für sich nicht; erst auf Zusatz von starkem Alkohol scheidet sich das Salz in schönen Schuppen oder kurzen Prismen ab. Das Salz löst sich leicht in Wasser und kann daraus nicht krystallisirt erhalten werden; bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser.

Rhodanwasserstoff-Codeïn, $C_{36}H_{21}NO_6 . HCyS_2 + HO$, entsteht beim Mischen einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Codeïn mit einer Lösung von Schwefelcyankalium in Form von schönen sternförmig gruppirten Nadeln. Schmilzt bei 100° C. und verliert dabei sein Krystallwasser.

Salpetersaures Codeïn: $C_{36}H_{21}NO_6, HO . NO_5$. Wird erhalten, indem man, unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses, Salpetersäure von 1,060 specif. Gewicht zu gepulvertem Codeïn fügt; es löst sich leicht in kochendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in kleinen prismatischen Krystallen ab. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es und giebt beim Erkalten eine braune harzartige Masse; bei einer höheren Temperatur wird es schnell zersetzt und hinterlässt eine compacte schwer verbrennliche Kohle.

Schwefelsaures Codeïn, $C_{36}H_{21}NO_6, HO . SO_3 + 5HO$, krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, die dem rhombischen Systeme angehören, oder beim freiwilligen Verdunsten in glatten vierseitigen Prismen, die im reinen Zustande neutral sind, oft aber noch freie Säure beigemengt enthalten. Das Salz löst sich in 30 Thln. kaltem, sehr leicht in heissem Wasser. Verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Ueberchlorsaures Codeïn. Durch Sättigen von reinem Codeïn mit wässeriger Ueberchlorsäure erhalten. Es bildet seideglänzende büschelförmig vereinigte Krystallnadeln, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und explodirt beim Erhitzen (Bödecker).

Unterschwefligsaures Codeïn, $C_{36}H_{21}NO_6, HO.S_2O_2 + 5HO$, bildet sich bei der Oxydation einer mit Schwefelammonium versetzten weingeistigen Lösung von Codeïn an der Luft. Es krystallisirt in rhombischen Prismen, die sich in 18 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol lösen. Die Krystalle verlieren bei 100° C. 5 Aeq. Wasser (How).

Weinsaures Codeïn ist nicht krystallisirbar. *Fe.*

Cölestin, schwefelsaurer Strontian, prismatoidischer Hal-Baryt, Schützit, Strontianspath, Strontspath, *Célestine*, *Strontiane sulfatée*, *Sulfate de Strontiane*, *Sulphate of Strontiane*, *Celestine*, *Strontiana solfata*: $SrO.SO_3$. Krystallisirt orthorhombisch, isomorph mit dem Baryt, bildet gewöhnlich rhombisch prismatische Krystalle durch das

in der Richtung der Längsachse ausgedehnte Längsdoma $P\breve{\infty} = 104^0 8'$, dessen scharfe Kanten durch die Längsflächen gerade abgestumpft sind, und an dessen Enden das Querdoma $P\bar{\infty} = 75^0 58'$ eine Zuschärfung mit dem Winkel $= 104^0 2'$ bildet, wozu auch noch die Flächen des Prisma $\infty P\breve{2} = 78^0 49'$ kommen und dadurch eine vierflächige Zuspitzung entsteht. Ausser diesen Gestalten finden sich auch noch manche andere in den Combinationen, die seltener tafelartig durch die vorherrschenden Längsflächen sind, öfters noch spiessig bis nadelförmig. Die Krystalle sind aufgewachsen, oder bilden derbe Massen, Platten und Trümer mit krystallinisch-stengliger bis fasriger Absonderung, oft jedoch auch mit schaliger oder mit körniger, ins Dichte übergehend; auch wirklich dicht mit unebenem bis splittrigem Bruche, wogegen bei dem krystallinischen der Bruch muschlig bis uneben ist. Der Cölestin ist vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen, weniger vollkommen parallel den Flächen des Querdoma $P\bar{\infty}$; farblos, weiss, bläulich weiss, smalte- bis indigoblau, bläulich grau, seltener röthlich und gelblich, glasartig glänzend bis wachsartig, auf den vollkommenen Spaltungsflächen auch in Perlmutterglanz neigend, durchsichtig bis undurchsichtig, hat weissen Strich, Härte = 3,0 bis 3,5, specif. Gewicht = 3,9 bis 4,0. Ausser Strontian enthält er auch zuweilen etwas Baryt und Kalk. Vor dem Löthrohre zerknistert er und schmilzt ziemlich leicht zu einer milchweissen Kugel, die Flamme carminroth färbend, besonders wenn die in der Reductionsflamme geglühte Probe mit Salzsäure befeuchtet wird; auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt, giebt er Schwefelstrontium, welches mit Salzsäure gelöst, nach Eindampfen der Lösung und bei Zusatz von Alkohol, der Flamme desselben die carminrothe Farbe ertheilt. Säuren greifen ihn wenig an, dagegen wird er von kohlensauren Alkalien zersetzt. Der Cölestin ist nicht häufig, findet sich beispielsweise schön krystallisirt in den Schwefelgruben Siciliens, bei Pschow in Schlesien, Bristol in England, Herrengrund in Ungarn, Leogang in Salzburg, am Eriesee und auf Strontian-Island in Nordamerika, schalig auf der Seiseralpe in Tyrol, bei Montecchio Maggiore im Vicentinischen, fasrig bei Dornburg unweit Jena, dicht am Montmartre bei Paris, auf der Insel Möen. *K.*

Cölner Braun, Cölner Erde, Spanischbraun, eine in der Nähe von Cöln gewonnene erdige Braunkohle, die durch Reiben und Schlämmen gereinigt, in Tafeln oder Würfeln geformt, als Malerfarbe in den Handel kommt; es ist Braunkohle, welche (etwa 5 bis 6 Proc.) Asche enthält.

Cölner Gelb. Die unter diesem Namen vorkommende Farbe ist nach der Analyse von Boutron-Charlard ein Gemenge von 6 bis 7 Thln. Gyps mit 1 bis $1^1/_2$ Thln. schwefelsaurem Bleioxyd und 2 bis $2^1/_2$ Thln. chromsaurem Bleioxyd [1]).

Cölner Wasser s. Kölnisches Wasser Bd. IV, S. 427.

Coelocline Polycarpa. Die Rinde von Abeocouta in Westafrika kommt von *Coelocline polycarpa*; sie wird in Westafrika

---

[1]) Journ. de pharm. Mai 1827, T. XIII; Buchner's Repert. T. XXVI, S. 334.

vielfach zum Färben von Häuten, Matten u. s. w. gebraucht, sowie als örtliches Heilmittel bei Geschwüren. Die Rinde enthält, nach Stenhouse, Berberin.

Coerulin nennt W. Crum[1]) den in der Indigblauschwefelsäure (s. d. Art.) mit der Schwefelsäure verbundenen Körper $C_{16} H_5 N O_2$.

Coerulinsäure. Nach einer neueren Untersuchung der Caffeebohnen von Vlaanderen und Mulder[2]) entsteht aus der Caffeesäure, $C_{14} H_8 O_7$, zuerst Caffeeansäure, $C_{14} H_8 O_8$, und daraus unter Einwirkung von Ammoniak und Luft $_a$Cörulinsäure, $C_{14} H_8 O_9$, und $_b$Cörulinsäure. $C_{14} H_7 O_8$, welche beide blaue Bleisalze bilden, sie sind daher der Viridinsäure wenigstens ähnlich (vergl. Viridinsäure Bd. II, 2, S. 633), nach Mulder aber nicht damit identisch.

Coerulinschwefelsäure, syn. Indigblauschwefelsäure (s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 47.

Coerolinunterschwefelsäure (s. Bd. IV, S. 50).

Coffeïn s. Caffeïn.

Cognac gilt gewöhnlich als die feinste Sorte des durch Destillation aus Wein dargestellten Franzbranntweins, seinen Namen hat er nach der Stadt Cognac in Frankreich (Departement de Charente). Der Cognac wird durch vorsichtige Destillation von guten namentlich weissen Weinen erhalten, weil deren Destillat ein feineres Aroma zeigt.

Der Cognac zeichnet sich durch einen angenehmen Geruch und gewürzhaften Geschmack aus, und ist frei von gewöhnlichem unangenehm riechendem Fuselöl; er enthält, nach Derosne, geringe Mengen Essigäther, auch wohl andere Aetherarten (Oenanthäther), die aber nicht genau untersucht sind. Der Cognac ist, so wie er im Handel vorkommt, immer gelblich gefärbt, die Ursache davon liegt in den eichenen Fässern in welchen er versendet wird, indem er aus diesen Farbstoff und auch etwas Gerbstoff aufnimmt. Er enthält 50 bis 54 Proc. (Tralles) Alkohol.

Der echte Cognac hat, da hier das Aroma den Werth bedingt, einen im Verhältniss zu seinem Alkoholgehalt hohen Preis; ein nicht geringer Theil des käuflichen Cognacs ist daher ein oft sehr geringes Kunstproduct, dessen Hauptbestandtheil die Kartoffeln lieferten. Es giebt zahlreiche Vorschriften zur Bereitung von unechtem Cognac. Nach Otto werden 300 Grm. Essigäther, 200 Grm. Salpeterätherweingeist mit 8 Liter Franzbranntwein und $1/2$ Liter Eichenrindetinctur (aus 1 Pfd. Eichenrinde und 4 Pfd. Spiritus dargestellt) gemischt, und dann so viel reiner Spiritus zugesetzt, dass das Ganze 150 Liter beträgt und 54 Proc. Tralles zeigt. Durch längeres Lagern soll der Geruch und Geschmack dem echten Cognac ähnlicher werden.

Nach Ure soll man zu 100 Pfd. reinen Spiritus von 0,920 specif. Gewicht $1/2$ bis 1 Pfd. rohen Weinstein in heissem Wasser gelöst nebst einigen zerquetschten Pflaumen (Zwetschen) und 2,25 Liter echten Cognac zusetzen; man destillirt bei gelindem Feuer in einem Apparat

[1]) Schweigg. Journ. Bd. XXXVIII, S. 22. — [2]) Scheik. Verhandel., II. deel, 2, Onderz. p. 219; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 262.

mit Rührvorrichtung, färbt das Destillat mit Caramel und setzt etwas Tannin zu (besser wohl etwas Eichenrindetinctur). Aus trübem Wein oder dem Weinrückstand aus Weinfässern lässt sich durch Destillation mit gutem Branntwein ein dem Cognac ähnliches Destillat erhalten.

Natürlich ist es bei allen diesen Nachahmungen von Wichtigkeit, einen sehr reinen von gewöhnlichem Fuselöl freien Branntwein zu verwenden, und andererseits ein passendes Aroma dem Branntwein beizumischen. Es kommen zu diesem Zweck verschiedene Producte unter den Namen Cognacöl, Weinöl u. s. w. vor; die Zusammensetzung dieser Oele ist nicht näher bekannt, wahrscheinlich sind es wohl Aethyl- und Amylverbindungen, Oenanthäther u. dergl., zum Theil Kunstproducte (ähnlich wie Ananasöl, Aepfelöl u. s. w.), oder auch ist es aus Weinhefe und ähnlichen Rückständen erhaltenes ätherisches Oel (Drusenöl). *Fe.*

Cohäsion, Cohärenz, *Cohäsio*, Zusammenhang oder richtiger Zusammenhalt, Zusammenhangskraft, die Eigenschaft, vermöge welcher gleichartige Theilchen, die Theilchen eines und desselben Körpers, einer Trennung oder Verschiebung widerstreben, wogegen man unter Adhäsion, Adhärenz, Anhaftung, dieselbe Anziehung versteht, wenn sie sich unter Theilchen von ungleichem Stoff oder Aggregatzustand äussert. Um eine Glasplatte zu zerbrechen, hat man die Cohäsion, um daran sitzendes Zinnamalgam abzusondern, die Adhäsion zu überwinden. Ebenso ist es die Adhäsion, welche macht, dass Wasser an Eis hängen bleibt.

Beide Eigenschaften äussern sich bei der, wenigstens für unsere Sinne unmittelbaren Berührung der Körper, und man leitet sie daher von Kräften her, die nur in unendlich kleine Fernen wirken. In Folge hiervon ist der Zusammenhang eines starren Körpers in dem kleinsten Stücke eben so stark, als in einer grossen Masse, und wenn wir ihn durch einen Schnitt aufgehoben haben, so lässt er sich, wie eben und glatt die Schnittflächen uns auch erscheinen mögen, durch Zusammenlegen dieser nie ganz wieder herstellen, weil wir die Theilchen nicht in die innige Berührung zurückführen können, in welcher sie sich zuvor befanden.

Die Cohäsion ist eine Eigenschaft sowohl der starren als der flüssigen Körper. Bei letzteren bedingt sie mit die Tropfengestalt, ist aber nur schwach und mit einer grossen Verschiebbarkeit der Theilchen gepaart, weshalb alle Flüssigkeiten unter der Wirkung der Schwerkraft nur verhältnissmässig kleine Tropfen bilden und in grösseren Massen, innerhalb eines Gefässes, eine horizontale Oberfläche anzunehmen suchen. Bei Gasen fehlt die Cohäsion ganz.

Dagegen ist die Cohäsion bei starren Körpern vergleichungsweise sehr stark, obwohl nach der Natur derselben in sehr verschiedenem Grade. Vielleicht entspringt diese Stärke aus der grösseren Nähe der Theilchen, wofür auch der Umstand spricht, dass sie mit steigender Temperatur, also, nach unseren Vorstellungen, mit grösserer Auseinanderrückung der Theilchen, abnimmt. Dies ist der Fall sowohl bei starren als bei flüssigen Körpern, wie es für letztere die mit der Temperatur abnehmende Tropfengrösse beweist.

Bei den starren Körpern ist die Cohäsion nicht bloss stark, sondern auch mannigfaltig in der Erscheinungsweise. Sie ist für sich allein und

zum Theil unter Mitwirkung der Wärme die Ursache der Festigkeit, der Härte, der Dehnbarkeit und Sprödigkeit, der Elasticität und der Krystallisation (worüber diese Artikel nachzusehen sind).
Hz.

Cohobation, Cohobiren, Cohibiren, nennt man die Operation, wenn man Wasser und Weingeist wiederholt über frische Substanz destillirt, z. B. über Blumen, riechende Kräuter etc., um die Flüssigkeit reicher an flüchtigen Stoffen, um sie concentrirter zu erhalten. Es ist also eine wiederholte Behandlung frisch zu lösender Stoffe mit demselben Lösungsmittel; insofern kann man das Auslaugen frischer Substanzen z. B. bei Soda mit schwacher Lauge auch als Cohobiren bezeichnen, obgleich früher hauptsächlich das Beladen des Lösungsmittels mit flüchtigen Bestandtheilen meistens durch Destillation, zuweilen durch Lösen so bezeichnet wurde. *Fe.*

Colchiceïn. Ein von Oberlin [1]) aus dem Colchicumsamen dargestellter stickstoffhaltender Körper, nach ihm $C_{35}\,H_{21}\,NO_{11}$.

Dieser Körper, den Oberlin als in dem Samen präexistirend annimmt, wird aus dem nach dem Verfahren von Geiger und Hess dargestellten Colchicin, das aber nicht krystallinisch erhalten werden konnte (s. d. Art. S. 151), abgeschieden, wenn man die wässerige Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure oder besser mit Salzsäure ansäuert, und die intensiv gelbe Lösung auf dem Wasserbade eindampft, bei einer grösseren Concentration dann aber Wasser zusetzt und die sich abscheidende gelbe Masse aus Alkohol krystallisirt. Es entsteht hier durch Einwirkung der Säure auf Colchicin (reines?) neben dem Colchiceïn nicht Zucker, sondern ein in Alkohol und Aether lösliches Harz, das sich in Ammoniak oder Salpetersäure mit intensiv rother Farbe löst.

Das Colchiceïn krystallisirt in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln, es löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser; letztere Lösung schmeckt stark bitter. Es ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Chloroform. Es schmilzt bei 155° C. und färbt sich bei 200° C.

Concentrirte Salpetersäure löst das Colchiceïn, die intensiv gelbe Lösung wird zuerst gelbroth, dann violettroth und wieder gelb. — Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es nicht mit gelber Farbe. Essigsäure bildet eine ungefärbte Lösung. Es löst sich nicht in den wässerigen Alkalien; mit Baryt scheint es sich zu verbinden, durch Eisenchlorid wird es grün gefärbt. Die Lösung des Colchiceïns in Alkohol wird nicht gefällt weder durch Bleisalze, Platin- und Quecksilberchlorid, salpetersaures Silber, noch durch Gallustinctur.

Das Colchiceïn wirkt, nach Oberlin, in den Magen eingespritzt giftig [2]), bei Gaben von 0,01 Grm. wurde ein Kaninchen erst in 12 Stunden, bei 0,05 Grm. schon in einigen Minuten getödtet; nach einer anderen Angabe [3]) bewirkt es selbst zu 0,5 Grm. nur vorübergehende Zufälle, aber nicht den Tod. *Fe.*

Colchicin. Organische Base, welche sich in den Blüthen, Sa-

[1]) Compt. rend. T. XLIII, p. 1199; Annal. de chim et de phys. [3.] T. L, p. 108; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 112; Arch. d. Pharm. [2.] Bd. XCII, S. 329. — [2]) Compt. rend. T. LIII, p. 1202. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 114.

men und den Wurzeln von *Colchicum autumnale* (s. d. Art.) findet. Sie ward von Pellétier und Caventou [1]) für identisch mit Veratrin gehalten, von Geiger und Hess [2]) als eigenthümlich erkannt und näher untersucht. In neuerer Zeit ist dieser Körper von Hübschmann [3]), Aschoff [4]), Bley [5]) u. A. untersucht. Nach einer Elementaranalyse von Bley enthält das Colchicin 55,0 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff, 13,0 Stickstoff und 24,6 Sauerstoff, danach giebt er die empirische Formel $C_{37}H_{30}N_3O_{11}$, welche Formel aber weniger zu den Resultaten passt als $C_{30}H_{23}N_3O_{10}$ [6]); Aschoff fand 55,2 Kohlenstoff, 6,2 Wasserstoff und 2,8 Stickstoff, er berechnet die Formel $C_{46}H_{31}NO_{22}$. Auffallend ist der grosse Unterschied im Stickstoffgehalt. Diese Formeln haben aber wenig Werth, so lange Beweise der vollständigen Reinheit der Substanz fehlen und so lange keine bestimmte Verbindungen dargestellt sind. Aber auch über die sonstigen Eigenschaften des Colchicins sind die verschiedenen Angaben sehr abweichend, so dass hier verschiedene oder verschieden reine Objecte untersucht sind.

Geiger und Hess stellen das Colchicin aus den zerstossenen Samen dar, indem sie dieselben mit Schwefelsäure haltendem Weingeist heiss ausziehen, das Filtrat mit Kalkhydrat übersättigen und nach dem Filtriren den Kalk mit etwas Schwefelsäure abscheiden, den Alkohol abdestilliren und die wässerige Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensauren Kali versetzen; der so erhaltene Niederschlag wird zwischen Papier abgepresst, getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgezogen; man entfärbt den Auszug mittelst thierischer Kohle und verdampft das Filtrat in sehr gelinder Wärme. Ist das Colchicin noch nicht farblos, so wird es wiederholt in absolutem Alkohol aufgelöst und mit Thierkohle entfärbt, oder man löst es in verdünnter Schwefelsäure, fällt es aus dieser Verbindung mit überschüssigem Kalkhydrat und zieht es aus dem Niederschlag mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers löst man den Rückstand in Weingeist, entfärbt nochmals mit Blutkohle und verdampft das mit etwas Wasser versetzte Filtrat in gelinder Wärme.

Nach Hübschmann wird eine grössere Ausbeute erhalten, wenn man die Samen mit $3^1/_2$ Thln. Alkohol von 90 Proc. auszieht, den Alkohol abdestillirt, den Rückstand dann mit kohlensaurem Kali fällt, den Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether auszieht und zuletzt mit Schwefelsäure behandelt, um Harz abzuscheiden, worauf wieder mit kohlensaurem Kali gefällt wird. Aschoff kocht die zerkleinerten Samen mit Wasser aus, der Auszug wird mit Kalkwasser neutralisirt, nach dem Aufkochen filtrirt und zur Extractdicke eingedampft, worauf das Extract mit Alkohol ausgezogen wird, so lange die Lösung noch bitter schmeckt. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibende Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag wird abge-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIV, p. 69. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VII, S. 274. — [3]) Schweiz. Zeitschr. f. Pharm. 1857, No. 2; Arch. d. Pharm. [2.] Bd. XCII, S. 330. — [4]) Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXXXIX, S. 4. — [5]) Ebendas. S. 18.

[6])

Berechnet nach	$C_{37}H_{30}N_3O_{11}$	$C_{30}H_{23}N_3O_{10}$	$C_{46}H_{31}NO_{22}$
Kohlenstoff	58,1	55,3	55,5
Wasserstoff	8,0	7,0	6,2
Stickstoff	11,0	12,9	2,8

waschen und ausgepresst, in Weingeist gelöst und mit hinreichendem frisch gefälltem Eisenoxydhydrat bei 30° C. digerirt, das Filtrat wird abgedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, der das reine Colchicin löst.

Bley zieht den zerstossenen Samen mit einem Gemenge von Aether (4 Thln.) und Weingeist (1 Thl.) aus; das beim Abdampfen bleibende Extract wird durch Lösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle rein erhalten.

Bley und Aschoff erhielten im Maximum 0,2 Proc. Colchicin aus den Samen.

Das Colchicin lässt sich auch aus den Blüthen und Blättern wie aus den Zwiebelknollen in gleicher Weise wie aus den Samen darstellen. Nach Bley geben 1 Pfund Blüthe etwa 1,8 Gran Colchicin, 1 Pfund frische Blätter nur $^1/_5$ Gran. Aschoff erhielt aus 1 Pfund Blüthen und den unter der Erde befindlichen Theilen der Pflanze $3^1/_2$ Gran, aus 1 Pfund Blüthen allein nur 1 Gran Colchicin. Die Wurzeln sollen im Juli und August am reichsten an Colchicin sein; 1 Pfund frische Wurzeln enthalten, nach Aschoff und Bley, 4 bis $6^1/_2$ Gran.

Das Colchicin krystallisirt, nach Geiger, aus der mit Wasser versetzten weingeistigen Auflösung in farblosen Prismen und Nadeln; beim Verdampfen der alkoholischen oder ätherischen Auflösung bleibt es als durchsichtige firnissartige Masse zurück. Andere Chemiker erhielten das Colchicin immer nur als amorphes gelblich weisses Pulver. Es schmeckt anhaltend bitter, nicht brennend wie Veratrin, ist geruchlos, und nicht Niesen erregend wie letztere Base. Es reagirt nur sehr schwach alkalisch, röthet jedoch Rhabarbarin und bläut geröthetes Lackmuspapier nach Geiger; Bley, Aschoff und Hübschmann fanden es vollkommen neutral; es ist luftbeständig. In Wasser ist das Colchicin ziemlich leicht löslich, nach Hübschmann in weniger als 2 Thln. bei 22° C., wodurch es sich leicht von Veratrin unterscheidet. In Weingeist ist es leicht löslich, weniger leicht in reinem Aether; von Aether von 0,74 specif. Gewicht braucht es 18 Thle. bei 20° C. Bei höherer Temperatur schmilzt es und zersetzt sich unter Aufblähen. (Nach Bley ist es bei 112° C. flüchtig?) Chloroform löst es leicht und entzieht es beim Schütteln der wässerigen Lösung grösstentheils. Concentrirte Salpetersäure färbt das Colchicin dunkel violett oder blau; die Farbe geht schnell in Olivengrün und Gelb über; concentrirte Schwefelsäure färbt es gelbbraun, nicht violett, wodurch es sich ebenfalls vom Veratrin unterscheidet. Phosphorsäure wie Salzsäure färben selbst verdünnte Colchicinlösungen deutlich gelb, Chromsäure färbt die Lösung grün. Chlorwasser trübt die Lösung, bei Zusatz von Ammoniak wird sie dann gelbroth.

Das Colchicin wird aus seiner wässerigen Lösung durch Jodtinctur kermesbraun, durch Platinchlorid gelb, durch Gerbsäure weiss gefällt; letzterer Niederschlag ist in Alkohol wie in Essigsäure und in kohlensauren Alkalien löslich.

Die Angaben über das Verhalten von Colchicin gegen Basen und Säuren sind sich widersprechend. Durch reine Alkalien wird das Colchicin, nach Aschoff, in eine braune harzige Masse verwandelt, die in Wasser und Alkohol löslich ist; mit Baryt und Kalk soll es sich verbinden, dagegen die kohlensauren Alkalien nicht zersetzen. Nach Bley giebt eine Lösung von Colchicin mit kohlensaurem Natron versetzt beim

Abdampfen eine nicht krystallisirende Masse, die keine Kohlensäure enthält (?).

Das Verhalten des Colchicins gegen Säuren wird eben so verschieden angegeben.

Nach Geiger neutralisirt es die Säuren vollständig, und bildet damit äusserst bitter dann kratzend schmeckende Salze, wovon einige wie das schwefelsaure Colchicin krystallisirbar und luftbeständig sind. Sie sind sehr leicht auflöslich in Wasser und Weingeist; die wässerige Auflösung verhält sich gegen Jod und Gallustinctur wie das reine Colchicin; aus concentrirten Auflösungen wird das Colchicin durch ätzende Alkalien gefällt, aus verdünnten nicht. Bley und Aschoff konnten keine krystallisirbaren Verbindungen von Colchicin mit Säuren darstellen, die Lösungen sind sauer, löslich in Wasser und Weingeist, nur das gerbsaure Colchicin ist unlöslich in Wasser.

Das Colchicin wirkt, nach übereinstimmenden Versuchen der verschiedenen Chemiker, giftig und bringt schon in geringen Dosen heftiges Erbrechen und Purgiren hervor: $^1/_{16}$ Gran tödtete eine junge Katze binnen 12 Stunden, ein junges Kaninchen starb nach einer Gabe von $^1/_2$ Gran Colchicin in 7 Stunden, ein altes Kaninchen nach 2 Gran in 16 Stunden. Als Gegenmittel soll Tannin gute Dienste leisten. Bei solchen Vergiftungen lässt das Colchicin sich nachweisen, indem der Magen, Dünndarm und Dickdarm mit starkem Alkohol ausgezogen werden, die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand nochmals mit Alkohol oder mit Alkohol und Aether behandelt wird; es bleibt dann beim Abdampfen amorphes gelbliches Colchicin, welches mit den Mineralsäuren, mit Jodlösung und Gerbsäure die angegebenen Reactionen zeigt.

Das Colchicin verdient, seiner Wirksamkeit gegen gewisse Gichtkrankheiten wegen, die Aufmerksamkeit der Aerzte in hohem Grade[1]).

Fe.

Colchicum autumnale. Von dieser im Herbst blühenden Pflanze ist die Wurzel so wie der Samen officinell; nach Coindet wären aber die Blüthen wirksamer und als Tinctur zweckmässig anzuwenden.

Die Blüthen enthalten, nach Reithner, Colchicin gebunden an Gerbsäure, Zucker, Pektin, Gummi, Fett, Wachs, Harz. Die getrockneten Blüthen ohne Antheren geben 4,05 Proc. Asche (a), die getrockneten Antheren allein (b) geben 4,15 Proc. Asche. In 100 Thln. der Asche ist:

	a	b		a	b
Kali	37,4	40,0	Kieselsäure . . .	7,7	0,8
Natron.	8,5	6,1	Kohlensäure . .	22,3	22,5
Kalk	4,3	2,6	Chlor	1,5	0,5
Magnesia	3,0	6,5	Schwefelsäure .	3,7	6,2
Thonerde	0,3	Spur	Phosphorsäure .	10,6	14,4
Eisenoxyd. . . .	0,5	0,2			

Die Samen sind von Buchner, später von Bley untersucht; die im Juli gesammelten reifen Samen enthalten nach ihm in 100 Thln.: 0,2 Colchicin, 5 Traubenzucker, 6 fettes Oel, ausserdem Harz, Extract, Faser, Spuren von Veratrinsäure, Gallussäure.

Die Zwiebelknollen von Colchicum sind von Pellétier und Ca-

[1]) Wien. med. Wochenschr. 1858; Archiv d. Pharm. [2.] Bd. CXLVIII, S. 99.

ventou, später von Stoltze u. A., zuletzt von Bley untersucht; nach Letzterem enthalten sie im frischen Zustande in 100 Thln.: 0,2 Colchicin, 0,3 Zucker, 0,5 Farbstoff, 29,0 Stärkmehl, ausserdem Gallussäure, Extractivstoff, Faser u. s. w. Auch Colmar fand 21 Proc. Stärkmehl.

Das Stärkmehl lässt sich aus den Zwiebeln durch Auswaschen mit Wasser erhalten; nach längerem Auswaschen ist es vollkommen geschmacklos und rein. *Fe.*

Colcothar vitrioli, syn. Caput mortuum.

Coliren, *colare*, Durch- oder Abseihen, nennt man die mechanische Operation, mittelst deren Flüssigkeiten von festen Körpern getrennt werden. Im Allgemeinen gebraucht man dazu Tücher oder Gewebe von Flanell, Leinen oder Haar, sogenannte Colatorien, deren Dichtigkeit im Verhältniss zu der Feinheit des abzusondernden festen Körpers steht. Sie werden auf einen mit vier eisernen Spitzen versehenen hölzernen Rahmen (Tenakel) gespannt und mit demselben über das zum Auffangen der abfliessenden Flüssigkeit dienende Gefäss gelegt; damit diese sofort klar sei, befeuchtet man das Colatorium vor dem Aufschütten des zu Colirenden mit reinem Wasser. Häufig wird das Gewebe der Colatorien durch den Gebrauch zu dicht, es zieht sich zusammen und lässt am Ende nichts mehr durch. Andererseits werden sie durch Zerreissen unbrauchbar. Man hat sie deshalb durch blecherne oder porcellanene Seihgefässe zu ersetzen gesucht. Diese sind cylinderförmig und haben einen mit mehr oder minder feinen Löchern oder Spalten versehenen Boden. Um durch Druck das Abfliessen der Flüssigkeiten befördern zu können, passt in den Cylinder eine mit aufrechtstehendem Stiel versehene Scheibe. Diese Vorrichtung ist zwar sauber und leicht rein zu erhalten, dagegen lässt sie leicht von dem abzuseihenden festen Körper etwas mit durchgehen oder sie ist zu dicht. *Wp.*

Colla, syn. Leim, Knochenleim, Glutin.

Colla piscium, syn. Hausenblase (s. Bd. III, S. 830).

Collagen, leim- oder glutingebendes Gewebe, das thierische Gewebe, welches beim Kochen mit Wasser den Knochenleim, Colla, Glutin, giebt (s. unter Leim).

Collector s. unter Elektricität.

Colletiin. Ein krystallisirbarer Bitterstoff aus *Colletia spinosa* (Familie der Rhamneen); er bildet Nadeln, ist unlöslich in kaltem Wasser und Aether, löst sich schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol (Reuss[1]). Dieser Bitterstoff ist in der weingeistigen Tinctur von *Colletia spinosa* enthalten, welche, nach v. Martius, in Brasilien als Mittel gegen intermittirende Fieber gebräuchlich ist.

Collidin. Eine flüchtige, in die Pyridinreihe gehörende, also dem Picolin homologe Base, Zersetzungsproduct verschiedener stickstoffhaltender Körper. Formel: $C_{16}H_{11}N$. Sie ist daher isomer mit dem der Anilinreihe angehörenden Xylidin. Die Base ist eine Nitrilbase,

[1]) Buchner's Repert. Bd. LII, S. 71.

sie ist von Anderson[1]) (1854) zuerst in dem Knochenöl, oder dem sogenannten Dippel'schen Oel (*Ol. animale Dippeli*) gefunden, später von G. Williams[2]) in dem Theer der bituminösen Schiefer von Dorsetshire, so wie im Steinkohlentheer und in dem unreinen Chinolin aus Cinchonin.

Das Collidin ist bei der fractionirten Destillation des Dippel'schen Oels in dem Oele enthalten, welches zwischen 171° und 174° C. übergeht; es ist hier namentlich gemengt mit Anilin, von dem es sich weder durch Destillation noch durch Krystallisation der oxalsauren Salze trennen lässt, sondern nur dadurch, dass man das Gemenge mit concentrirter Salpetersäure behandelt, dabei findet eine heftige Einwirkung statt und das Anilin wird zerstört; es bildet sich eine rothe Flüssigkeit, aus welcher Wasser Nitrobenzol abscheidet, die filtrirte wässerige Flüssigkeit wird gekocht, dann mit Kali gesättigt und destillirt, wobei mit dem Wasser ein darauf schwimmendes Oel übergeht, bei dessen fractionirter Destillation Collidin zwischen 178° und 180° C. übergeht.

Williams erhielt das Collidin aus dem Theer der Schiefer von Dorsetshire (aus dem zwischen 225° und 250° C. übergehenden Destillat), aus dem Steinkohlentheer (3 bis 4 Quentchen aus 3 Quart öliger Basen in dem zwischen 150° und 155° C. übergehenden Destillat), und aus dem rohen Chinolin (in dem zwischen 179° und 182° C. destillirten Antheil); das Destillat wird mit Salpetersäure zur Zerstörung des Anilins behandelt, und die Platindoppelsalze durch Krystallisation getrennt.

Das Collidin ist ein farbloses Oel, das in einem Glase aufbewahrt sich nicht färbt, es hat einen starken aromatischen nicht unangenehmen Geruch, 0,921 specif. Gewicht. Es löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, in Aether, in fetten und flüchtigen Oelen, es siedet bei 179° C. Das Collidin löst etwas Wasser auf, welches sich durch Kalihydrat ihm wieder entziehen lässt.

Das Collidin fällt die Basen aus den Salzen der Thonerde, des Zink-, Chrom- und Eisenoxyds, sowie aus salpetersaurem Blei und aus dem Quecksilberoxydulsalze; es fällt nicht die Erdalkalien, die Nickeloxydulsalze und das essigsaure Blei. Wenn man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab in die Nähe von Collidin bringt, bilden sich dicke weisse Nebel.

Wird Collidin mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so bildet sich Jodwasserstoff-Aethylcollidin; durch Zersetzung dieses Salzes mit feuchtem Silberoxyd wird eine wässerige Lösung des Aethylcollidins erhalten, das mit Salzsäure und Platinchlorid ein Doppelsalz, $C_{16}H_{10}(C_4H_5)N . HCl . PtCl_2$, giebt.

Das Collidin löst sich leicht in den wässerigen Säuren, es hebt aber die saure Reaction, auch wenn es im Ueberschuss zugesetzt wird, nicht auf. Die Salze sind meistens zerfliesslich und leicht löslich; ihre Lösungen trocknen zu einer amorphen durchsichtigen Masse ein, die

---

[1]) Philosoph. Magaz. [4.] T. IX, p. 145 u. 214; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 358; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 449, Bd. LXV S. 283; Chem. Centralbl. 1855, S. 259; Jahresber. v. Liebig. u. Kopp 1854, S. 488. — [2]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. VII, p. 97; Chem. Gaz. 1855, p. 301, 325 and 401; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, 467; Bd. LXVI, S. 334; Bd. LXVII, S. 247; Pharm. Centralbl. 1855, S. 856; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 494; 1855, S. 550 u. 552.

nach längerem Stehen zum Theil Spuren von Krystallisation zeigen; sie sind auch in Alkohol, aber nicht in Aether löslich.

Chlorwasserstoff-Collidin wird durch Platinchlorid wie durch Quecksilberchlorid gefällt.

Chlorwasserstoff-Collidin-Platinchlorid, $C_{16}H_{11}N . HCl . PtCl_2$, setzt sich beim Mischen concentrirter Lösungen der beiden Chloride in Prismen oder Nadeln ab, es ist ziemlich leicht in Wasser löslich, löst sich aber nicht in Alkohol oder Aether.

Chlorwasserstoff-Collidin-Quecksilberchlorid wird als weisser käsiger Niederschlag aus der wässerigen Lösung erhalten; es krystallisirt aus kochendem Alkohol beim Erkalten in Nadeln, die aber keine constante Zusammensetzung geben. *Fe.*

Collinsäure. Eine den aromatischen Säuren $C_nH_{n-8}O_4$ sich anreihende Säure; von Fröhde[1]) (1860) entdeckt. Formel: $C_{12}H_4O_4 = HO . C_{12}H_3O_3$. Sie ist bis jetzt nur unter den Oxydationsproducten der Eiweissstoffe und des Leims aufgefunden. Die bei der Oxydation von Leim mit Chromsäure erhaltenen Säuren werden mit kohlensaurem Natron gesättigt, dann zur Entfernung der flüchtigen neutralen Körper abgedampft; die beinahe trockenen Salze werden mit Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene feste Säure abfiltrirt und abgewaschen; erhitzt man hierbei den Rückstand mit wenig siedendem Wasser, so bleibt der grösste Theil der Collinsäure in geschmolzenen röthlich gefärbten Massen zurück (aus 1 Kilogrm. Leim etwa 0,96 Grm. Collinsäure), während die fremden Säuren, namentlich Benzoësäure, vollständig sich neben einer geringen Menge Collinsäure lösen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird sie in kleinen dem Anschein nach prismatischen Krystallen erhalten. Die Collinsäure hat einen sauren stechenden Geschmack, sie löst sich wenig in kochendem Wasser, leicht in Aether. Mit Wasser erhitzt schmilzt die Säure bei 97° C. und erstarrt dann bei 93° bis 94° C.; trocken erhitzt schmilzt sie erst etwas über 100° C.; einmal geschmolzen zeigt sie denselben Schmelzpunkt wie die durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure, färbt sich beim Schmelzen dunkler, ist nach dem Erkalten aber wieder heller gefärbt; die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse, welche gewöhnlich beim Erkalten eine strahlige Textur annimmt. Beim stärkeren Erhitzen sublimirt die Collinsäure. Angezündet verbrennt sie mit heller russender Flammme. Mit kohlensaurem Natron gekocht, giebt sie humusähnliche Flocken. Mit Kalihydrat erhitzt, zerlegt sie sich, es scheint sich hierbei aber keine flüchtige Fettsäure zu bilden.

Die Collinsäure ist eine starke Säure, sie löst sich in den reinen Alkalien und zersetzt die kohlensauren Salze; sie bildet neutrale und basische Salze. Die Silbersalze zersetzen sich leicht.

Die Lösung von collinsaurem Ammoniak wird beim Kochen durch Verlust von Ammoniak sauer; es entweichen aber auch Säuredämpfe.

Collinsaurer Baryt: $BaO . C_{12}H_3O_3 + HO$. Durch Sättigen der Säure mit Barythydrat und Abdampfen der mit Kohlensäure behandelten Lösung über Schwefelsäure. Das Salz ist krystallinisch,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 344; Chem. Centralbl. 1860, S. 764.

leicht löslich in Wasser, beim Erwärmen geht Krystallwasser fort, stärker erhitzt schmilzt es unter Schwärzung.

Collinsaures Eisenoxyd wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Eisenchlorid als hellgelbrother Niederschlag erhalten, er löst sich bei Zusatz von wenig Säure mit blutrother Farbe.

Collinsaures Silberoxyd, neutrales: $AgO . C_{12}H_3O_3$. Wird das Ammoniaksalz mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst und die Flüssigkeit über Schwefelsäure abgedampft, so krystallisirt das Salz in Schuppen.

Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen unter Verlust von Säure graue Körnchen von basischem Silbersalz, $AgO . C_{12}H_3O_3 + AgO$; beim weiteren Erhitzen der Lösung wird das Silbersalz reducirt. *Fe.*

Collinwasserstoff, Collylhydrür. Der Aldehyd der Collinsäure findet sich, nach Fröhde[1]), unter den Oxydationsproducten von Eiweissstoffen oder Leim mit Chromsäure; nach Fröhde's Ansicht haben Schlieper und Guckelberger diesen Körper schon früher erhalten. Dieser Körper, wahrscheinlich $C_{12}H_6O_2$ (dann isomer mit Phenylsäure), findet sich unter den neutralen flüchtigen Producten, welche durch Oxydation der genannten Stoffe erhalten werden (s. Bd. II, 2, S. 161). Es ist dieser Aldehyd aber noch nicht im ganz reinen Zustande, namentlich nicht frei von Benzoylwasserstoff, erhalten. Der Collinwasserstoff bildet ein farbloses dickflüssiges Oel, ziemlich ähnlich wie Zimmtöl riechend; er wird an der Luft unter Sauerstoffaufnahme gelb; Kalilauge wirkt erst bei anhaltendem Kochen auf den Aldehyd und verwandelt ihn dann in Collinsäure, indem sich zugleich humusartige Flocken bilden. Mit Ammoniak längere Zeit in Berührung, verwandelt der Collinwasserstoff sich in eine weisse krystallinische Substanz, vielleicht die dem Hydrobenzamid entsprechende Verbindung.

Nach Schlieper[2]) bildet sich bei Einwirkung von trockenem Chlorgas auf dieses zimmtartig riechende Oel unter Entwickelung von Salzsäure eine weisse feste in Aether unlösliche Substanz, die mit Kalilauge erhitzt ein blutrothes flüchtiges Oel bildet, während das Kalisalz auf Zusatz von Säure den Geruch nach Phenyloxydhydrat zeigt. *Fe.*

Collodium, Collodion (von κολλώδης, klebrig), heisst eine ätherische Lösung von Schiessbaumwolle oder Pyroxylin. Es ist unter diesem Artikel (1ste Aufl. Bd. VI, S. 723) angeführt, dass nicht jedes Präparat sich gleich gut in Aether löst, dass man daher zur Darstellung von Collodium Pyroxylin besonders darstellen muss, und dass es namentlich nicht zu stark getrocknet sich leichter löst, als ganz getrocknet. Besonders löslich soll man die Schiessbaumwolle erhalten, wenn man 16 Thle. Kalisalpeter mit einem Gemenge von 12 Thln. englischer und 12 Thln. rauchender Schwefelsäure übergiesst: in dieses Gemenge sogleich 1 Thl. Baumwolle taucht, fünf Minuten gut darin umrührt und dann auswäscht. Bérard[3]) nimmt Scheerflocken von Baumwollmolton, weil diese Masse nicht so voluminös ist; er nimmt auf 4 Thle. Salpeter 10 Thle. concentrirte Schwefelsäure und 1 Thl. Scheerflocken, er lässt

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 325. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 22. — [3]) Schweiz. polyt. Zeitschr. 1858; Archiv d. Pharm. [2.] Bd. CII, S. 206.

die Baumwolle 6 bis 10 Minuten in der Säure, und löst die Schiessbaumwolle in der Wärme.

Die Schiessbaumwolle soll auch durch Befeuchten mit Aceton in Aether vollständig löslich werden.

Zur Darstellung von Collodium übergiesst man eine passende Schiessbaumwolle in einer verschliessbaren Flasche mit 16 Thln. Aether, schüttelt, setzt nach einiger Zeit 1 bis 2 Thle. absoluten Alkohol zu, und lässt es dann unter öfterem Schütteln stehen, bis die Auflösung erfolgt ist. Lassaigne schreibt vor 1 Thl. Schiessbaumwolle mit 26 Thln. Aether zu übergiessen, und der dadurch nach einiger Zeit entstandenen Gallerte noch 18 Thle. Aether zuzufügen. Nach anderen Vorschriften soll man auf 1 Thl. Schiessbaumwolle 20 bis 120 Thle. Aether und 4 bis 16 Thle. Alkohol nehmen. Man lässt die nach der einen oder der anderen Weise erhaltene Lösung stehen, damit sich die ungelösten Theile absetzen.

Das Collodium ist eine klare farblose Flüssigkeit von der Consistenz wie Gummischleim; es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, aber löslich in Aether; an der Luft trocknet es leicht aus unter Hinterlassung eines weissen durchsichtigen oder durchscheinenden Rückstandes, der beim Reiben stark elektrisch wird, durch Erhitzung Druck oder Stoss sich weniger leicht entzündet als die lockere Schiessbaumwolle, und der in Alkohol haltendem Aether und in concentrirter Essigsäure löslich ist. Lässt man die Lösung der Schiessbaumwolle in einer dünnen Schicht verdampfen, so trocknet sie rasch aus unter Hinterlassung eines dünnen durchsichtigen Häutchens, das grosse Klebkraft zeigt, ziemlich luftdicht ist, und weder von Wasser noch von Alkohol aufgelöst wird, worauf wesentlich die verschiedene Anwendung des Collodiums beruht. Zunächst hat man es deshalb mit grossem Vortheil in der Chirurgie verwendet, namentlich als luftdichte Bedeckung z. B. bei Brandwunden, Winterbeulen u. dergl.; bei Schnittwunden aber gewährt es auch noch den Vortheil, dass die Wundränder durch das Collodiumhäutchen fest zusammengedrückt werden, weil es sich beim Verdunsten des Aethers merkbar zusammenzieht.

Da das Collodiumhäutchen ziemlich fest und wenig elastisch ist, hat Lauras vorgeschlagen, 2 Grm. venetianischen Terpentin mit 2 Grm. Ricinusöl und 2 Grm. weissen Wachs zusammenzuschmelzen; das Gemenge mit 6 Grm. Aether zu mengen und zu 140 Grm. Collodium zu setzen.

Man hat das Collodium auch als Einhüllungsmittel für Aetzstoffe benutzt, um deren Wirkung mit Sicherheit auf einen bestimmten Raum begrenzen zu können, so hat man *Collodium cantharidale* (mit Cantharidentinctur), *Collodium corrosivum* (mit Quecksilbersublimat) u. a. m. dargestellt, natürlich muss man die Zusätze in ätherischer Lösung anwenden. Nach Ilisch soll *Collodium cantharidale* dargestellt werden aus 1 Thl. Schiessbaumwolle mit 40 Thln. ätherischer Cantharidentinctur (aus 16 Thln. Schwefeläther und 3 Thln. Essigäther mit 16 Thln. Cantharidenpulver dargestellt).

Man hat das Collodium auch vorgeschlagen, Pillen damit zu überziehen, um sie geschmacklos zu machen.

Durch Ueberziehen mit Collodium kann man Gewebe, Holz, Papier u. dergl. wasserdicht machen; das Collodium kann hier in ähnlicher Weise verwendet werden, wie Harzfirniss, es hat den Vortheil sehr

rasch zu trocknen, und einen wasserdichten und biegsamen Ueberzug zu hinterlassen. In grossen Mengen wird das Collodium in der Photographie angewendet, man benutzt hier meistens dünne, mit Jod, Chlor, Brom u. s. w. gewöhnlich mit Jodkalium oder Jodammonium versetzte, auf Glastafeln ausgebreitete Collodiumschichten mit Silbersalz behandelt als empfindliche Platten, die das Bild der *Camera obscura* aufnehmen. Es scheint hier sehr wesentlich, wasserfreien Aether und Alkohol als Lösungsmittel anzuwenden, damit das Verdampfen gleichmässig ist.

Man stellt aus Collodium Luftballons dar; diese lassen sich sehr leicht und dünn erhalten, so dass solche Collodiumballons, viel kleiner als die aus Goldschlägerhaut, mit Knallgas gefüllt noch steigen. Man erhält sie, wenn man in eine Flasche oder in einen Ballon von passender Grösse die nicht zu dicke Lösung von Collodium hineingiesst, die Flüssigkeit durch Drehen gleichmässig vertheilt, und dann durch Umstürzen des Gefässes das überschüssige Collodium heraustropfen lässt. Man verdampft dann den Aether der dünnen an den Glaswandungen hängengebliebenen Collodiumschicht durch Hineinblasen von Luft mittelst eines Blasebalgs, wo der Collodiumballon als ein dünnes Häutchen auf den Wänden des Glases zurückbleibt; man löst die Ränder des Ballons von dem Rande des Glases, steckt eine passende Glasröhre in die Oeffnung, so dass die Ränder des Ballons an die Glasröhre kleben, und saugt jetzt die Luft langsam aus; der Collodiumballon löst sich von den Glaswänden ab, legt sich zusammen, und lässt sich so leicht aus dem Halse des Glasgefässes herausziehen. Er wird dann sogleich wieder aufgeblasen und zugebunden, um so gespannt zu trocknen. Kleine und dünne Ballons vermindern ihr Volumen hierbei nicht merkbar, grössere Ballons ziehen sich aber stark zusammen; man kann dies verhindern, wenn man den stark aufgeblasenen und fest zusammengebundenen Ballon in erhitzte Luft bringt, z. B. den Dämpfen von siedendem Wasser aussetzt. Collodiumballons werden beim leichten Reiben schon stark elektrisch; wenn sie sehr dünn sind, zeigen sich die Interferenzfarben sehr schön. Wasserstoff diffundirt rasch durch die Poren; die Ballons lassen sich aber von geringem Gewicht darstellen, so dass ein Ballon von etwa 100 Cubikcentimeter Inhalt leer kaum 0,030 Grm., mit Wasserstoffgas gefüllt etwa 0,040 Grm. wiegt, während das Gewicht eines gleichen Volumens Luft etwa 0,130 Grm. beträgt.

Die Schiessbaumwolle dient, nach Böttger, zweckmässig zum Filtriren von starken Säuren, Laugen, dann auch von gelöstem übermangansauren Kali, das dadurch nicht reducirt wird. *Fe.*

Collylhydrür s. Collinwasserstoff.

Collyrit, syn. Kollyrit.

Colocyntheïn s. unter Colocynthin.

Colocynthides, syn. Coloquinten.

Colocynthin, Coloquintenbitter. Ein in dem Mark der Coloquinten enthaltener Bitterstoff, von Vauquelin[1]), dann von Bra-

---

[1]) Journ. de phys. T. LXXXIV, p. 338.

connot[1]), Herberger[2]) Anderen, zuletzt von Walz[3]) untersucht. Nach Letzterem ist das reine Colocynthin ein Glucosid $= C_{56}H_{42}O_{23}$. Zur Darstellung des Bitterstoffs wird das von den Samen befreite Mark genommen. Nach Vauquelin soll das Mark mit kaltem Wasser ausgezogen und der Auszug abgedampft werden, wo sich das Colocynthin in ölartigen beim Erkalten festwerdenden Tropfen ausscheide. Nach Herberger soll das wässerige Extract mit Weingeist ausgezogen, der Auszug abgedampft und mit Wasser behandelt werden. Die wässerige Lösung wird mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann bis zum Syrup abgedampft, worauf beim Vermischen mit Ammoniak das unreine Colocynthin in gelben Flocken niederfällt, die dann durch Auflösen und Behandeln mit Thierkohle gereinigt werden. Bastik[4]) fällt den wässerigen kalt bereiteten Auszug sogleich mit kochendem Bleizucker, scheidet aus dem Filtrat das Bleioxyd durch Schwefelsäure, verdampft das Filtrat fast zur Trockne und zieht mit starkem Alkohol aus, der beim Verdunsten reines Colocynthin zurücklassen soll. Nach allen diesen Methoden erhält man das Colocynthin als eine gelbe oder braune amorphe unzweifelhaft noch unreine Masse. Lebourdais[5]) erhält den Bitterstoff etwas reiner, indem er den wässerigen Auszug zuerst mit Bleizucker ausfällt und das Filtrat mit Thierkohle behandelt, welche den Farbstoff und den Bitterstoff aufnimmt. Wird die Kohle dann mit Wasser abgewaschen, so lange dieses noch bitter schmeckend abfliesst, so löst sich nur reines Colocynthin auf; dieses wird nochmals mit Kohle gefällt und die Kohle mit Alkohol ausgekocht; beim Verdunsten scheidet sich dann der Bitterstoff in kleinen warzenförmigen Gruppen ab.

Walz[6]) zieht die Coloquinten mit Alkohol von 0,840 aus, dampft ab, löst das Extract in Wasser und fällt das Filtrat mit Bleizucker und Bleiessig. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird zuerst das Blei durch Schwefelwasserstoff, dann das Colocynthin durch Gerbsäure gefällt; der nach dem Erhitzen der Flüssigkeit harzartige Niederschlag wird in Alkohol gelöst, mit Bleiessig die Gerbsäure gefällt, das von Blei befreite Filtrat wird mit Thierkohle behandelt, das Filtrat verdampft und der trockene Rückstand mit wasserfreiem Aether ausgezogen, wo Colocynthin zurückbleibt.

Das Colocynthin, nach Walz $= C_{56}H_{42}O_{23}$, schmeckt intensiv bitter und wirkt drastisch purgirend, es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, die wässerige Lösung soll durch Chlor gefällt werden; Säuren und zerfliessliche Salze bringen einen Niederschlag hervor.

Mit Säure gekocht, giebt das Colocynthin Zucker (7,7 Proc.) und Colocyntheïn, $C_{44}H_{32}O_{13}$ nach Walz, welches als eine Harzmasse zurückbleibt, diese wird nach dem Auswaschen mit Wasser in absolutem Aether gelöst, wo beim Verdampfen das reine Colocyntheïn zurückbleibt. *Fe.*

Colocynthitin nennt Walz[7]) einen Körper, der, nach ihm,

---

[1]) Journ. de pharm. T. X, p. 416. — [2]) Buchner's Repert. T. XXXV, p. 368. — [3]) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. XXXIX, Heft 1; Archiv d. Pharm. Bd. XCVI, S. 141; Bd. XCIX, S. 338. — [4]) Pharm. Journ. Transact. T. X, p. 239; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 550. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 58; Pharm. Centralbl. 1848, S. 762. [6]) Literatur s. unter Coloquinten. — — [7]) Neue Jahrb. d. Pharm. Bd. IX, S. 225.

in dem alkoholischen Extract der Coloquinten enthalten ist. Wird dieser mit kaltem Wasser behandelt, so bleibt Colocynthitin im unlöslichen Rückstand; dieser wird mit Aether behandelt, die Lösung mit Thierkohle digerirt, das Filtrat abgedampft und mit absolutem heissen Alkohol ausgezogen, beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Colocynthitin in weissen mikroskopischen Krystallen aus. Es ist löslich in Aether wie in heissem Alkohol, beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt es zum Theil, theils scheidet es sich als eine Gallerte ab, die sich sehr langsam in ein weisses krystallinisches Pulver verwandelt. *Fe.*

Colophan nennt Scribe[1]) einen amorphen Bestandtheil des Icicaharzes, nach ihm $= C_{40}H_{30}O_4$ oder $C_{40}H_{30}O_5$; es ist gelb, leicht in Alkohol löslich, schmilzt über 100° C., es löst sich nicht in wässerigen Alkalien und verhält sich neutral.

Colophen von Claus. Zersetzungsproduct des Camphors (s. d. Art.).

Colophen von Deville, Product der Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf Terpentinöl (s. d. Art.).

Colophilen, Camphen aus Chlorwasserstoff-Colophen von Deville erhalten (s. unter Terpentinöl).

Colopholsäure von Unverdorben, Gammaharz des Colophons von Berzelius. Der in Alkohol am wenigsten lösliche Bestandtheil des Colophoniums, durch Einwirkung der Hitze auf Pininsäure entstanden; er ist daher in veränderlicher Menge (bei dunklen Sorten etwa $^1/_{10}$) im Colophon enthalten, je nachdem dieses beim Schmelzen mehr oder weniger stark und anhaltend erhitzt ward. Colopholsäure soll sich auch bilden, wenn man Pininsäure destillirt, bis $^1/_3$ übergegangen ist.

Die Colopholsäure ist braun, in Alkohol von 67 Proc. nur wenig löslich, leichter bei Gegenwart von Pininsäure; sie hat stärkere Verwandtschaft zu den Basen als die Pininsäure, doch zeigen sich die colopholsauren Salze den pininsauren durchaus ähnlich. *Fe.*

Colophon, Colophonium, Geigenharz, *Colophan*, *Arcanson*, *Brai sec*, *Colophony*. Der beim Erhitzen von Terpentin und Fichtenharz bis zum Vertreiben des Wassers und ätherischen Oels zurückbleibende harzige Rückstand. Er ist ein Gemenge und besteht hauptsächlich aus Pininsäure (α Harz von Berzelius), Sylvinsäure (β Harz) und Colopholsäure (γ Harz), zuweilen wohl auch aus Pimarsäure. Die einzelnen Bestandtheile finden sich in wechselnden Verhältnissen, sie sind unter sich isomer[2]), und das Colophonium enthält daher wie die Gemengtheile $C_{40}H_{30}O_4$; der Zusammensetzung nach können die Harze des Colophons durch Oxydation von Terpentinöl, $C_{20}H_{16}$, entstanden sein: $2(C_{20}H_{16}) + 6O = C_{40}H_{30}O_4 + 2HO$.

Das Colophon ist, je nachdem es mehr oder weniger stark erhitzt war, blassgelb durchsichtig (*C. album*) oder braungelb durchscheinend (*C. commune*); es ist glasglänzend, in der Kälte spröde, hat einen

[1]) Compt. rend. T. XIX, p. 129; Annal. d. Chem. u. Pharm. LII, S. 406.
[2]) Vergl. die genannten einzelnen Artikel in diesem Werke; ferner in Siewert, Zeitschr. f. d. ges. Naturw. Bd. XIV, S. 311; Jahresber. 1859, S. 508.

muschligen Bruch, giebt ein gelbliches Pulver, sein specif. Gewicht ist 1,07 bis 1,08. Das Colophonium ist nicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, in Holzgeist, in fetten und flüchtigen Oelen; Steinöl löst nur einen Theil des Harzes, ein Theil bleibt ungelöst, dieser soll identisch sein mit der an der Luft veränderten Pininsäure (s. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 514).

Das Colophon wird bei 69° bis 70° C. weich, backt zusammen und schmilzt bei 135° C. Bei stärkerem Erhitzen entweicht noch etwas flüchtiges Oel, es färbt sich dunkler, wobei sich Colopholsäure (s. d. S. 160) bildet. In einer Retorte rasch erhitzt, destillirt das Colophon über, wobei es zum Theil zersetzt wird; es bilden sich Gase, etwas saures Wasser Essigsäure enthaltend (Grimm), flüchtige Oele, Colophen und Tereben nach Deville, wahrscheinlich auch noch andere Kohlenwasserstoffe (s. unter Pinusharz 1. Aufl. Bd. VI, S. 621), dann dickflüssige Oele, zuletzt bleibt in der Retorte eine geringe Menge kohliger Rückstand. Bei der trockenen Destillation, wie sie jetzt vielfach in Fabriken in gusseisernen mit Kühlapparaten versehenen Destillationsgefässen ausgeführt wird, bilden sich neben Gasen flüssige Producte; die Gase enthielten in der ersten Hälfte der Destillation neben den Bestandtheilen der Luft 15,0 Kohlensäure, 11,5 Kohlenoxyd, 5,9 Elayl und Ditetryl; bei gesteigerter Hitze verschwindet der Sauerstoff, der Gehalt an Kohlensäure ist grösser geworden, und zugleich findet sich etwas Sumpfgas. Das erste Destillat ist eine gelbe leicht bewegliche, stark riechende Flüssigkeit, im Handel als Harzessenz bezeichnet. Diese gab bei fractionirter Destillation zuerst Colophonon (s. d. S. 162), später ein optisch indifferentes bei 160° C. siedendes Camphen, von Geruch und Eigenschaften des Terpentinöls, vielleicht identisch mit Tereben von Deville.

In einer späteren Periode der trockenen Destillation von Colophon geht ein fluorescirendes dickflüssiges Oel, das Harzöl oder Paraffinöl, über; mit kaustischem Kalk behandelt zeigte es die Formel $C_{60}H_{40}O_2$. Wird das Oel rectificirt, so zeigt es nicht mehr Fluorescenz, mit Kalk behandelt ist es dann $C_{40}H_{28}O_2$ (Schiel[1]).

Bis zum Glühen erhitzt, giebt das Colophon ein mit hellleuchtender Flamme brennendes Gasgemenge, daher das Harz zur Darstellung von Leuchtgas, namentlich für kleinere Etablissements angewendet wird.

Das Colophonium wird beim Kochen mit Salpetersäure unter Zersetzung gelöst. Ueber eine Legirung von Kalium und Antimon destillirt, giebt es Kohlenwasserstoffe, darunter Colophen und einen kohlenreicheren Körper. Mit den Basen verbindet das Harz sich begreiflich, da es ein Gemenge von Säuren ist; die Verbindungen mit Alkalien (Harzseifen) sind in Wasser löslich.

Das gewöhliche Colophon enthält häufig fremde Substanzen, Holz u. dergl. mechanisch eingemengt; es kann durch Schmelzen und Durchgiessen mechanisch gereinigt werden; nach Munt und Pochin[2]) soll es durch Destillation mit Hülfe von stark gespannten Dämpfen bei 400° C. gereinigt werden.

Das Colophon findet mannigfache Anwendung; eine bekannte ist

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 96; Chem. Centralbl. 1860, S. 862.
[2]) Mittheil. d. Hann. Gewerbever. 1859, S. 318.

die zum Bestreichen des Geigenbogens (Geigenharz), um das Weggleiten über die Saiten zu verhindern; es dient zu Firniss, zum Kitten, beim Kalfatern der Schiffe, zur Darstellung von Pflastern und Salben, beim Löthen der Metalle als Reductionsmittel; die Verbindung mit Kali oder Natron wird als Harzseife vielfach verwendet, so zum Leimen von Papier in der Papierfabrikation, oder als Zusatz zu anderen Seifen (s. d. 1ste Aufl. Bd. VII, S. 763). Eine gewisse Portion Harzseife dem Buchdruckerfirniss zugesetzt, giebt ihm die Eigenschaft weniger durchzuschlagen, und sich mit schwacher Lauge von den Lettern abwaschen zu lassen. Durch trockene Destillation von Colophonium wird viel Oel gewonnen, das flüchtigere, die Harzessenz, wird statt Terpentinöl verwendet, während das dickflüssigere Harzöl zu Seifen, zu Maschinenöl, Wagenschmiere u. dergl. verwendet wird. *Fe.*

Colophonit, Kolophonit, heisst ein brauner Granat oder Pechgranat wegen seiner Farbe und leichten Schmelzbarkeit (s. unter Granat).

Colophonium, syn. Colophon.

Colophonon. Ein flüchtiges sauerstoffhaltendes Oel, von Schiel[1]) unter den Destillationsproducten des Colophoniums gefunden. Formel $C_{22}H_{18}O_2$. Es findet sich in der Harzessenz, dem flüchtigeren Oel, welches sich bei der trockenen Destillation von Colophonium zuerst bildet (s. S. 160), und wird durch fractionirte Destillation daraus erhalten.

Das Colophonon ist farblos, leicht beweglich, stark lichtbrechend, von 0,84 specif. Gewicht, es siedet bei 97° C.; die Dampfdichte ist ungefähr 5,1. Bei Abschluss der Luft über den Siedepunkt hinaus erhitzt färbt es sich braun, und riecht jetzt etwas nach Pfeffermünz. Mit Schwefelsäure mischt es sich, auf Zusatz von Wasser ein grünes Oel abscheidend, im Geruch an Thymian und Rosmarinöl erinnernd. Salzsäure wirkt ähnlich wie Schwefelsäure. Salpetersäure verharzt das Oel. Kalium damit zusammengebracht, bildet damit unter Gasentwickelung eine braune später gelb werdende Masse. *Fe.*

Colophonsäuren. Die im Colophon vorkommenden Harzsäuren, Pininsäure und Pimarsäure, Sylvinsäure und Colopholsäure (S. 160).

Coloquinten, Coloquintenäpfel, *Colocynthides, Fructus Colocynthides.* Die Früchte von *Cucumis Colocynthis* S. sind von Meissner[2]), später von Walz[3]) untersucht. Letzterer fand in dem weingeistigen Auszug Colocynthin, Colocynthitin (s. d. S. 159), gelbe in Aether und Alkohol lösliche Substanzen, eine gelbe und eine braune in Aether unlösliche Substanz. Wie weit diese jedenfalls noch unreinen Stoffe eigenthümlich sind, bleibt weiterer Untersuchung zu entscheiden. Die Samen enthalten im Wesentlichen dieselben Bestandtheile wie das Mark, dann aber namentlich ein fettes mildes Oel. *Fe.*

Coloquintenbitter s. Colocynthin S. 158.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 96; Chem. Centralbl. 1860, S. 862. — [2]) Trommsdorf, Neues Journ. Bd. II, 1, S. 22. — [3]) Neue Jahrb. d. Pharm. Bd. IX, S. 16 u. S. 225; Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XCVI, S. 141; Bd. XCIX, S. 338.

Colorimeter ist ein Apparat, um die Intensität einer gefärbten Flüssigkeit zu bestimmen, indem man sie mit einer andern gleichartig gefärbten als Normalmaass dienenden Flüssigkeit vergleicht. Man nimmt hier entweder ungleich dicke Schichten, die beim Hindurchsehen die gleiche Farbenintensität zeigen, worauf man die Stärke der Schichten misst, oder man verdünnt die stärker gefärbte Flüssigkeit mit so viel Wasser, bis beide Flüssigkeiten bei gleicher Schichtendicke gleiche Intensität zeigen[1]. Diese Instrumente haben zunächst den Zweck, den Gehalt an Farbstoff in einer Flüssigkeit zu bestimmen. A. Müller hat ein sogenanntes Complementär-Colorimeter beschrieben, welches er zur quantitativen Analyse gefärbter Flüssigkeiten, wie Kupferlösung u. dergl., verwenden will. Das Instrument beruht darauf, dass als Bodenplatten für die gefärbte Flüssigkeit eine complementär gefärbte Glasplatte betrachtet wird; indem man nun bei Flüssigkeiten, die verschieden intensiv gefärbt sind, verschieden dicke Schichten nehmen muss, so ergiebt sich der Gehalt an färbender Substanz umgekehrt proportional der Höhe der Flüssigkeitssäule. *Fe.*

Colorin nannten Robiquet und Colin einen Farbstoff des Krapps, nach späteren Untersuchungen unreines Alizarin.

Colostrum heisst diejenige Milch der Säugethiere und Frauen, welche in den ersten Tagen nach erfolgter Niederkunft, vor Eintritt des sogenannten Milchfiebers, abgesondert wird. Das Colostrum unterscheidet sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften einigermaassen von der später abgesonderten eigentlichen Milch. Es ist weissgelb von Farbe, dicklich, schmeckt sehr süss und zeigt unter dem Mikroskope, ausser den Fetttropfen der gewöhnlichen Milch, grössere granulöse Körper (*Corps granuleux*), welche in Aether löslich sind, von Alkalien nicht aufgelöst werden und wahrscheinlich aus einer Anhäufung von Fettkügelchen (in eigenen Zellen eingeschlossen?) bestehen.

Die wesentlichen chemischen Bestandtheile des Colostrums sind ganz die der eigentlichen Milch: Caseïn, Butterfett, Milchzucker und Wasser, aber die Menge der ersteren im Verhältniss zum Wasser ist bedeutend grösser als in dieser (Fr. Simon). Während die Milch einer Frau im Mittel enthielt: Wasser 887,6, feste Bestandtheile 112,4, bestand das Colostrum aus Wasser 828,0, feste Bestandtheile 172,0. Dieser feste Rückstand enthielt:

	Von gewöhnlicher Milch	Von Colostrum
Fett	25,3	50,0
Käse	34,3	40,0
Milchzucker	48,2	70,0

Das Colostrum hat auf den Säugling eine abführende Wirkung. *(Vl.) Fe.*

Columbeisen u. Columbit s. Niobit u. Tantalit.

Columbin, Columbobitter. Ein krytsallisirbarer Bitterstoff. Formel: $C_{42}H_{22}O_{14}$. Von Buchner und Wittstock darge-

[1]) Houtton Labillardière, Dingler's polyt. Journ. Bd. XXVII, S. 54. — Dubrunfaut, Ebendaselbst. Bd. XL, S. 448. Vergl. d. Art. Decolorimeter.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 474; Bd. LXVI, S. 193.

stellt, von Liebig, später namentlich von Bödecker untersucht. Es findet sich in der Columbowurzel und zwar im krystallisirten Zustande nach Bödecker.

Zur Darstellung des Columbins wird die Wurzel mit Alkohol von 0,835 specif. Gewicht ausgezogen, vom Auszug $^{2}/_{3}$ bis $^{3}/_{4}$ abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit einige Tage lang hingestellt, worauf unreines Columbin in gelbbräunlichen Krystallen sich ausscheidet. Sie werden mit etwas Wasser abgewaschen, dann in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit etwas thierischer Kohle gekocht und filtrirt; nach dem Verdunsten krystallisirt das reine Columbin. Die von den rohen Krystallen abgegossene Flüssigkeit behält noch einen Antheil Columbin aufgelöst; sie wird mit Zusatz von thierischer Kohle oder von Glaspulver zur Trockne verdunstet, der Rückstand zerrieben und mit Aether ausgezogen. Den Aetherauszug lässt man verdunsten und behandelt den aus Columbin mit Wachs und Fett bestehenden Rückstand mit siedender Essigsäure, diese zieht reines Columbin aus, welches beim Verdunsten der Lösung krystallisirt. Man erhält gegen 0,8 Proc. vom Gewichte der Wurzel reines Columbin.

Nach Bödecker[1]) ist das nach Wittstock's Angaben bereitete Columbin nicht ganz frei von Fett. Rein wird es auf folgende Art erhalten: Man bereitet sich ein Extract der Columbowurzel mit Weingeist von 75 Proc., trocknet dasselbe möglichst aus und löst es in Wasser. Diese Auflösung schüttelt man zu wiederholten Malen mit einem ihr gleichen Volumen Aether, nimmt mit dem Heber ab, filtrirt und destillirt den grössten Theil desselben. Das Columbin krystallisirt bald aus und hinterlässt eine ölige Mutterlauge, welche man abgiesst. Zu weiterer Reinigung spült man das noch gelb gefärbte Columbin mit kaltem Aether ab, presst es zwischen Fliesspapier und löst es in kochendem absoluten Aether auf. Nachdem diese Auflösung bis auf ein Viertel ihres Volumens destillirt worden ist, scheidet sich das Columbin grösstentheils vollkommen weiss ab, während das Fett mit dem Reste des Columbins im Aether gelöst bleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man es endlich ganz frei von Fett, was man daran erkennt, dass eine Auflösung in Essigsäure keine Oeltröpfchen mehr ausscheidet.

Das reine Columbin zeigt farblose durchsichtige glänzende Krystalle von muschligem Bruch, die nach G. Rose geschoben vierseitige verticale Prismen sind, an den Enden begrenzt durch ein horizontales Prisma, welches mit den längeren Diagonalen des rechtwinkligen Querschnitts des verticalen Prismas parallel geht. Sie sind ohne Geruch, von intensiv bitterm Geschmack, nicht flüchtig, in der Wärme schmelzbar wie Wachs, bei stärkerem Erhitzen sich verkohlend. Bei mittlerer Temperatur sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether und ätherischen Oelen, aber denselben dennoch einen stark bittern Geschmack mittheilend. Siedender Alkohol von 0,835 specif. Gewicht löst $^{1}/_{40}$ bis $^{1}/_{30}$ davon auf; in ähnlichem Verhältniss werden sie von Essigsäure von 1,04 aufgelöst. Das Columbin hat weder saure noch basische Eigenschaften und seine Lösungen werden weder durch Metallsalze noch durch Gallustinctur gefällt; es hat sich sonst auch noch keine Verbindung darstellen lassen. Von Salpetersäure von 1,25 werden sie in der

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 37.

Wärme unter Entwickelung geringer rother Dämpfe aufgelöst und durch Wasser daraus theilweise wieder niedergeschlagen. Chlorwasserstoffsäure übt nur schwache Wirkung aus; concentrirte Schwefelsäure löst sie zu einer im Anfange gelben, dann dunkelrothen Flüssigkeit, die durch Zusatz von Wasser rostfarben niedergeschlagen wird. In verdünnten wässerigen Alkalien löst sich das Columbin ohne Zersetzung auf und wird durch Säure wieder unverändert gefällt; concentrirte Kalilauge verwandelt es in huminähnliche Substanzen.

Columbin und Ammoniak enthalten die Elemente von Columbosäure und Berberin, die beide neben Columbin vorkommen; ob sie aus diesem Körper entstanden sind, lässt sich nicht behaupten, auf künstlichem Wege konnte keine solche Umsetzung des Columbins erhalten werden:

$$2\,\underbrace{(C_{42}H_{22}O_{14})}_{\text{Columbin}} + NH_3 = \underbrace{C_{42}H_{18}NO_9}_{\text{Berberin}} + \underbrace{C_{42}H_{23}O_{13}}_{\text{Columbosäure}} + 6\,HO$$

Das Columbin scheint auf den thierischen Organismus heftig zu wirken; ein Gran eines mit Aether bereiteten und durch Wasser von Fett und Wachs befreiten trockenen Extracts der Columbowurzel einem Kaninchen in eine Wunde gebracht, bewirkte den Tod desselben (Buchner). *Fe.*

Columbit s. **Columbeisen** S. 163.

Columbium nannte Hatchet das von ihm im Columbit 1801 entdeckte Metall. Wollaston zeigte, dass es identisch mit Tantal sei (s. d. Art.).

Columbobitter syn. **Columbin.**

Columbosäure, eine eigenthümliche Säure, von Bödecker aus der Columbowurzel dargestellt [1]). Formel der bei 115°C. getrockneten Säure: $C_{42}H_{23}O_{13} = HO . C_{42}H_{22}O_{12}$.

Man gewinnt die Columbosäure auf folgende Art: Die trübe wässerige Auflösung des mit Weingeist bereiteten trockenen Extracts der Columbowurzel oder ein Auszug des Extracts mit Kalkwasser giebt auf Zusatz von Säuren zuerst einen amorphen mehr oder weniger rein gelb gefärbten Niederschlag. Späterhin scheiden sich Verbindungen des gleichfalls in der Wurzel enthaltenen Alkaloids, des Berberins, aus. Jener Niederschlag wird nun, um eine Beimischung des letzteren zu entfernen, mit Wasser gewaschen und darauf mit kochendem Aether behandelt, welcher Columbin daraus aufnimmt. Dann löst man ihn in verdünnter Kalilauge auf und leitet Kohlensäure hinein, welche Flocken einer dunkelbraunen Substanz niederschlägt. Man filtrirt und setzt Salzsäure in geringem Ueberschuss hinzu, wodurch ein starker weisser Niederschlag entsteht, der sich beim Auswaschen auf dem Filter in ein blass strohgelbes amorphes Pulver verwandelt; dies ist die Columbosäure. Sie reagirt auf feuchtes Lackmuspapier stark sauer, schmeckt aber bitter. In kaltem Aether und in Wasser ist sie fast gar nicht löslich, leichter in Essigsäure, am besten in Alkohol, die Auflösung ist hellgelb und hinterlässt beim Abdampfen einen firnissartigen Rückstand. Die lufttrockene Säure verliert beim Trocknen bei 115°C. = 2 Aeq.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 37.

Wasser. Kalte Salpetersäure wirkt nicht darauf, concentrirte Schwefelsäure scheint sie ohne Zersetzung aufzulösen, indem Wasser einen Niederschlag mit den ursprünglichen Eigenschaften der Säure in der Auflösung hervorbringt. Verdünnte Kalilauge löst die Substanz leicht mit hell bräunlich gelber Färbung. Die alkoholische Auflösung giebt mit essigsaurem Kupferoxyd keinen Niederschlag, aber von essigsaurem Bleioxyd wird sie stark gefällt. Der Niederschlag hinterlässt nach dem Abwaschen mit Alkohol ein basisches Salz; Bödecker nimmt in dem Salz die wasserfreie Säure zu $C_{42}H_{21}O_{11}$ an und betrachtet die bei 115° C. getrocknete Säure dann als noch Krystallwasser enthaltend, die vorliegenden Versuche stimmen vollkommen gut zu der Formel $C_{42}H_{22}O_{12}$ (dann enthält $C_{42}H_{23}O_{13}$ nur noch Hydratwasser); bei 100°C. getrocknet, ist dieses Salz $3\,PbO \,.\, 2\,C_{42}H_{22}O_{12} + 5\,HO$, es verliert bei 130° C. die 5 Aeq. Wasser. *(Wp.) Fe.*

Columbowurzel. Die Wurzel von *Menispermum palmatum* L. oder *Cocculus palmatus* D. C. Sie enthält, nach Buchner, 10 bis 12 Proc. unreinen Bitterstoff, dann 30 bis 35 Thle. Stärkmehl, ausserdem Farbstoff, nach Bödecker auch Berberin und Columbosäure, und zwar wahrscheinlich als columbosaures Berberin.

Bödecker macht ferner darauf aufmerksam, dass das Columbin vielleicht unter Aufnahme der Elemente des Ammoniaks sich gespalten habe in Columbosäure und Berberin (s. unter Columbin S. 165). *Fe.*

Comenamethan, syn. comenaminsaures Aethyloxyd (How).

Comenaminsäure. Zersetzungsproduct des sauren komensauren Ammoniaks, von How[1]) dargestellt (s. unter Komensäure).

Comensäure s. Komensäure Bd. IV, S. 579.

Commingtonit, syn. Cummingtonit.

Composition ist ein in der Technik in verschiedenem Sinn gebräuchlicher Name; abgezogene Composition heisst die Lösung von indigblauschwefelsaurem Alkali, erhalten durch „Abziehen“ von in Indiglösung gefärbter Wolle mit alkalischem Wasser. Zinncomposition ist eine Lösung von Zinn in Königswasser, Chlorür und Chlorid enthaltend.

Comptonit, syn. Thomsonit.

Concentrationsarbeit, Concentrationsstein, eine metallurgische Bezeichnung, syn. Spuren, Spurstein (s. d Art. unter Kupfer 1ste Aufl. Bd. IV, S. 706).

Concentriren nennt man die Operation, durch welche man aus einer Flüssigkeit einen Theil des lösenden Bestandtheils entfernt; besonders häufig handelt es sich hier darum, von gelösten festen Stoffen einen Theil des Lösungsmittels, Wasser Alkohol und andere flüchtige Körper zu entfernen; dies geschieht durch Abdampfen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, an der Luft oder im Vacuum,

---

[1]) Edinb. N. phil. Journ. Vol. I, p. 212; Pharm. Centralbl. 1855, S. 370.

über Schwefelsäure, Kalk, Kalihydrat u. s. w. (s. Art. Abdampfen 2. Aufl. Bd. I, S. 2). Wenn es sich darum handelt, das sich verflüchtigende Lösungsmittel wieder zu gewinnen, so geschieht es in Destillationsapparaten. Sind die gelösten Stoffe solche, die sich leicht verflüchtigen, so wird auch die Destillation zum Concentriren angewendet, aber hier ist dann das Destillat die concentrirtere Lösung.

Auch durch Gefrieren kann bei wässerigen Flüssigkeiten eine Concentration stattfinden, indem hier zuerst Wasser als Eis sich ausscheidet; so bei schwachen Salzlösungen, dem Meerwasser z. B., bei Harn u. dergl., ferner auch bei Essig, bei weinigen Flüssigkeiten (Schneewein). *Fe.*

Conchae präparatae, präparirte Austerschalen. Die durch Abreiben und Abwaschen gehörig gereinigten Austerschalen (von *Ostrea edulis* s. Bd. I, S. 586) wurden fein präparirt und geschlämmt früher wohl als Arzeneimittel gebraucht; sie enthalten hauptsächlich kohlensauren Kalk.

Conchiolin[1]), ein in Eigenschaften sich dem Keratin oder Hornstoff sehr nahe anschliessender, von Fremy zuerst näher beschriebener organischer, in Kali unlöslicher Bestandtheil der Muschelschalen. Dieser Körper bildet beim Kochen mit Wasser, auch unter starkem Druck keinen Leim, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Kalilauge. Ihrer Elementarzusammensetzung nach (50 Proc. Kohlenstoff, 6 Proc. Wasserstoff, 16 bis 16,7 Proc. Stickstoff) steht diese Substanz ebenfalls sehr nahe dem Keratin. Auf einen etwaigen Schwefelgehalt scheint sie nicht untersucht zu sein.

Eine ähnliche Substanz, aber nur 12 bis 13 Proc. Stickstoff enthaltend, fand Schlossberger im Byssus der Acephalen (s. Bd. II, 2, S, 611). *G.-B.*

Conchylien-Schalen[2]). Bei ungemein vielen wirbellosen Thieren, von den Infusorien bis hinauf zu den Cephalopoden begegnen wir erdigen Ablagerungen, welche durch das bedeutende Ueberwiegen der kohlensauren Salze (Kalk und Magnesia) über die phosphorsauren, so wie durch den Mangel einer leimgebenden organischen Grundlage sich wesentlich von den Gerüsten der Wirbelthiere unterscheiden. In der Form von Schalen und Gehäusen treten dieselben bei den Mollusken (Acephalen, Cephalophoren, Cephalopoden) auf. In manchen Fällen fehlt die Kalkschale nur scheinbar, indem sie unvollkommen entwickelt und unter den allgemeinen Bedeckungen versteckt ist, oder ein bloss provisorisches (embryonales) Gebilde darstellt.

Die Molluskenschale zeigt keine ringförmigen Abtheilungen; sie ist mit dem Thier durch einen oder zwei Muskeln in unmittelbarem Zusammenhange. Ueber die physiologische Bedeutung der Schalen besteht noch heute Meinungsverschiedenheit. Während die Einen die ganze Schale als eine unorganische Bildung, als erhärtetes Secret des Weichthieres, und ihre organische Substanz nur als Kitt für die

---

[1]) Schlossberger, Erster Versuch einer allgemeinen und vergleichenden Thierchemie. Leipzig 1856, S. 243 u. ff.

[2]) Schlossberger, Erster Versuch einer allgemeinen und vergleichenden Thierchemie. Leipzig 1856, S. 173 u. ff., enthält sehr vollständige Literaturangaben.

Körner und Krystalle oder als färbenden Stoff derselben ansehen, erklären Andere die Schale für belebt und organisirt. Namentlich Bowerbank und Carpenter suchten ihre allgemeine Genese aus Zellen festzustellen. Wenn gegenwärtig mit Sicherheit behauptet werden kann, dass die Schale nicht durch alleiniges Vertrocknen und Zutreten von Kohlensäure zu einer Verbindung von amorpher organischer Substanz mit Kalk gebildet wird, sondern dass ihrer Verkalkung immer die Bildung eines organisirten Gewebes vorausgeht, in welches die erdigen Ablagerungen allmälig, und wenigstens zum Theil mit Erhaltung des organischen Gefüges erfolgen, so sind doch eine Menge anderer die Bildung der Schalen betreffender Fragen controvers.

Die chemischen Bestandtheile der Schalen sind vorwiegend anorganische, und unter diesen wieder hauptsächlich kohlensaurer Kalk, meist enthalten sie aber auch kohlensaure Magnesia, phosphorsaure Erden, Fluorcalcium und Fluormagnesium, Alkalisalze, Gyps, Kieselerde und Eisenoxyd, freilich oft in minimalen Quantitäten beigemengt. Nie fehlt ihnen bei genauerer Prüfung eine organische Substanz, deren Menge in gewissen Fällen sehr ansehnlich ist, in anderen aber selbst bis unter 1 Procent heruntersinkt. Die Natur der organischen Grundlage ist bei den verschiedenen Thierclassen eine sehr verschiedene. Hie und da scheint dieselbe zu den Proteïnkörpern oder ihren Abkömmlingen (Hornsubstanz, Schleim u. dergl.) zu gehören; in anderen Fällen ist sie ganz eigenthümlich (Chitin, Bd. II, 2, S. 1074; Conchiolin, d. Bd. S. 167, Substanz der Korallen); im Allgemeinen aber ist sie noch wenig studirt.

Der Act der lebendigen Kalkabscheidung zum Behuf der Schalenbildung ist noch wenig ermittelt. Das Absonderungsorgan ist der Mantel, der theils besondere Kalkdrüsen enthält, theils auf seiner ganzen äusseren Fläche Schalenmaterial abscheidet. Nach der von C. Schmidt entwickelten Hypothese über die Schalenbildung besteht der Mantel (von Unio und Anodonta) in seiner mittleren Schicht aus bindegewebsähnlichem sparsamen Fasergewebe, das nach innen von Flimmerepithelien, gegen die Schale zu von sogenannten Drüsenepithelien bedeckt ist. Die Flimmern versorgen die Kiemen beständig mit Wasser, leiten dem Munde Nahrungsstoffe zu, entfernen die Fäces u. s. w. Die Function der Drüsenschicht besteht aber, nach C. Schmidt, darin, das Blut zu zerlegen, und eine schon durch die Kohlensäure der Luft und des Wassers zersetzbare Verbindung von Albumin mit Kalk gegen die Schale hin zu secerniren, den phosphorsauren Kalk dagegen zurückzuhalten. Diese Ansicht widerspricht den Resultaten anderer Forscher, wie Bowerbank und Carpenter, so dass es jedenfalls neuer und wiederholter Untersuchungen bedürfen wird, um die Frage zur Entscheidung zu bringen. Der Bau der Kalkschalen der Cephalen ist ein unzweifelhaft zusammengesetzter. An ihrem Ausbau sind zwei wesentlich verschiedene Schichtensysteme betheiligt: das Schmelzfasersystem, die äussere Schalenschicht, die mit dem Zahnschmelz grosse Aehnlichkeit zeigt, und das homogen lamellöse System. An den flachen Deckelschalen der Auster konnte Schlossberger noch eine dritte kreideartige Schicht unterscheiden (s. Bd. II, 1, S. 586). Alle drei Substanzen hinterliessen beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure ein organisches Skelett (s. Bd. II, 1, S. 586).

Nach Bucholz und Brandes enthält die Austerschale: kohlensauren Kalk 98,1, phosphorsauren Kalk 1,2, organische Substanz 0,5 und Thonerde 0,2 Proc. — Anodontenschalen hinterliessen nach C. Schmidt beim Glühen 98,51 Proc. feuerbeständigen Rückstand, enthielten demnach 1,49 Procent organische Substanz. 100 Theile des feuerbeständigen Rückstandes enthielten 99,45 Proc. kohlensauren und 0,55 Proc. phosphorsauren Kalk. — Forchhammer bestimmte den Gehalt einiger Muschelschalen an kohlensaurer Magnesia; *Terebratula psittacea* enthält 0,05 Proc., *Modiolus papuana* 0,70 Proc., *Pinna nigra* 1,0 Proc. In der Schale der Lingula (Brachiopoda) fanden Logau und Hunt merkwürdiger Weise den phosphorsauren Kalk über den kohlensauren überwiegend, nämlich 85,8 Proc. phosphorsauren auf 11,75 Proc. kohlensauren Kalk.

Schlossberger hat in einer Reihe von Conchylien nach dem Gehalt an Kohlensäure die Menge des kohlensauren Kalkes berechnet, dieser ist in 100 Theilen meist 92 bis 96 Proc., in einigen wenigen Fällen fand er 82 bis 88 Proc.

Ein krystallinisches Gefüge der Schalen wurde von vielen Beobachtern mit Entschiedenheit und in grosser Allgemeinheit behauptet, namentlich gilt dies für die Austernschale. So erklärte L. v. Buch einen Theil der Austernschale für Kalkspath, während Andere Arragonitkrystalle in der Schale der Najaden erkannt haben wollen. *G.-B.*

Concretionen, thierische. Unter dieser Bezeichnung begreift man alle einer bestimmten organischen Structur entbehrende Ablagerungen, welche sich im Thierkörper bilden. Fast immer sind sie krankhafter Natur, nur wenige, wie der Hirnsand, die Krystalle im Gehörorgane der meisten Thiere, die Krystalle an der Wirbelsäule der Frösche, scheinen auch gesunden Thieren eigenthümlich zu sein. Die Concretionen bilden sich in Absonderungsflüssigkeiten, oder auch wohl im Parenchym der Organe immer aus gewissen Niederschlägen; diese aber entstehen ihrerseits wieder dadurch, dass ursprünglich gelösten Stoffen das Lösungsmittel entzogen, oder irgend eine chemische Veränderung in der Flüssigkeit oder dem Blastem eingeleitet wird. Zu den rein chemischen Umständen müssen gewöhnlich noch mechanische hinzukommen. Denn sehr häufig enthalten die Excretionsflüssigkeiten sogleich nach der Entleerung Niederschläge, z. B. der frischgelassene Harn kleine Quantitäten von harnsauren Salzen, Harnsäure, oxalsaurem oder phosphorsaurem Kalk, welche sich aus den Flüssigkeiten ausgeschieden haben, ohne gerade Concretionen zu bilden. Der ausfliessende Harn reisst diese in ihm suspendirten oder auch schon zu Boden gefallenen Theilchen mit sich fort, und sie werden so mit ausgeleert. Sind aber die natürlichen Behälter dieser Flüssigkeiten, z. B. die Harnblase, sehr mit Schleim erfüllt, so bleiben diese Niederschläge in demselben hängen, werden nun nicht mehr ausgeleert, und bilden, sich anhäufend und durch Schleim agglutinirt, Concretionen. Daher veranlassen fremde in solche Höhlen eingedrungene Körper doppelt leicht die Entstehung solcher Concretionen; sie bewirken durch ihren Reiz eine vermehrte Schleimabsonderung, und machen das Secret (durch Absonderung von Eiter oder Blutserum) alkalisch.

Zu den in thierischen Absonderungsflüssigkeiten sich bildenden Concretionen sind zu zählen: Harnsteine, Speichelsteine, Gallensteine,

Magen- und Darmsteine, Thränensteine, Concretionen unter der menschlichen Vorhaut, in der Nasenhöhle, in den Luftröhrenästen, in den Mandeln, in den weiblichen Geschlechtstheilen, in den Talgdrüsen der Haut, die Gichtknoten.

Die zweite grosse Abtheilung der thierischen Concretionen bilden diejenigen, welche sich in Folge krankhafter Vorgänge im Innern der Organe entwickeln. Sie entstehen durch allmälige Umwandlung aus anderen Krankheitsproducten, indem die thierische Materie derselben verflüssigt und aufgesaugt wird, während die unorganischen Salze zurückbleiben, deren Menge durch neue Ausschwitzungen oft noch vermehrt wird. Alle thierischen Concretionen dieser Art haben eine sehr ähnliche, ja fast dieselbe chemische Zusammensetzung. Sie zeigen in einer bald vorherrschenden, bald ganz zurücktretenden Grundlage von geronnenem Faserstoff Ablagerungen von phosphorsaurem Kalk, kohlensaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, und kohlensaurer Magnesia in verschiedenen Verhältnissen. Solche Concretionen hat man in allen Theilen des Körpers beobachtet; nicht selten sind sie im Gehirn, sehr häufig im Herzbeutel, den Herzklappen, im Innern der Venen (Venensteine), in den Lungen (Lungensteine) treten sie ebenfalls nicht gerade selten auf. Auch in Eiterhöhlen findet man zuweilen derartige Concretionen. Dieser Art von Concretionen wenigstens verwandt sind die sogenannten atheromatösen Ablagerungen in den Häuten der Arterien, namentlich der Aorta. Sie kommen bald mit Kalkablagerungen gleichzeitig, bald ohne dieselben vor, und bilden Schichten von gelblich weisser Farbe und sehr geringer Consistenz. Sie bestehen wesentlich aus krystallinischen Ablagerungen von Cholesterin.

Die Zahl der Stoffe, welche die Hauptmasse der Concretionen ausmachen, ist nicht gross. Eigentliche Bildungsbestandtheile derselben sind: Harnsäure mit Salzen, Xanthin, Cystin, hippursaure und benzoësaure Salze, Cholesterin und Fett, Gallenfarbstoff, Fibrin, phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, oxalsaurer Kalk, kohlensaure Magnesia.

Als Bindemittel, oder weniger wesentliche Bestandtheile finden sich in Concretionen: Harn- und Gallenblasenschleim, Albumin, Blutroth, Gallensäuren, nicht näher bestimmbare thierische Materie, und zuweilen lösliche Salze.

Die Untersuchung thierischer Concretionen hat stets mit der Constatirung der physikalischen Charaktere zu beginnen, wobei ganz besonders hervorzuheben ist, dass dieselben sehr häufig concentrische, ihrer chemischen Natur nach differente Schichten zeigen, so dass man, um in einem solchen Falle eine Uebersicht über die chemische Beschaffenheit des ganzen Steins zu erhalten, die verschiedenen Schichten einzeln für sich der Untersuchung unterwerfen muss.

Man unterscheidet in Bezug auf das Verhalten in der Hitze:

1. Vollkommen verbrennliche Steine. 2. Zum Theil verbrennliche Steine. 3. Unverbrennliche Steine. Eine Anleitung zur chemischen Untersuchung der Concretionen geben nachstehende Schemata:

1. Steine, welche beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verbrennen.

a. Die salpetersaure Auflösung wird beim Abdampfen durch Ammoniak roth gefärbt.		b. Die salpetersaure Auflösung wird beim Abdampfen mit Ammoniak nicht roth.		Die Probe verbrennt mit hellleuchtender Flamme.		Die Probe besitzt eine braune Farbe, ist bröcklich, ockerartig und verbrennt mit thierischem Geruch.	
α. Mit Aetzkali keine Ammoniakentwickelung: **Harnsäure.**	β. Mit Aetzkali Ammoniak gebend: **Harnsaures Ammoniak.**	Beim Abdampfen gelb werdend, in kohlensaurem Kali unlöslich: **Xanthin.**	Beim Abdampfen dunkelbraun werdend, in kohlensaurem und kaustischem Ammoniak löslich, aus letzterer Lösung in mikroskopischen sechsseitigen Tafeln krystallisirend: **Cystin.**	Besitzt deutlich krystallinisches Gefüge, ist in Alkohol beim Erhitzen löslich, krystallisirt daraus beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen, ist in kaustischem Kali unlöslich: **Cholesterin.**	Stösst beim Verbrennen den Geruch nach verbranntem Horn aus und bläht sich auf. Ist in kaustischem Kali löslich, aus dieser Lösung durch Essigsäure fällbar, im Ueberschuss der Essigsäure löslich und dann durch Ferrocyankalium fällbar: **Fibrin.**	In Alkohol und Wasser wenig löslich, in Kali löslich mit dunkelbrauner Farbe. Salpetersäure bewirkt in dieser Lösung die dem Gallenfarbstoff charakteristischen Farbenveränderungen: **Gallenfarbstoff.**	In Alkohol löslich, die Lösung bitter schmeckend, mit Zucker und Schwefelsäure prächtig violett-rothe Färbung gebend: **Gallensäuren.**

2. Steine, welche beim Erhitzen auf Platinblech einen beträchtlichen Rückstand hinterlassen.

1. Der Rückstand schmilzt leicht vor dem Löthrohr.		2. Der Rückstand schmilzt nicht vor dem Löthrohr.			3. Die Probe giebt mit Salpetersäure und Ammoniak die Reaction der Harnsäure, hinterlässt aber beim Glühen einen Rückstand.			
a. Braust weder vor, noch nach dem Glühen mit Säuren, in Salzsäure löslich, durch Ammoniak fällbar, mit oxals. Ammoniak Niederschlag, mit Kobaltsolution schwarzbraunes Email:	b. Verbreitet beim Erhitzen den Geruch nach Ammoniak, ohne Aufbrausen in Essigsäure löslich, aus dieser Lösung durch Ammoniak krystallinisch gefällt. Mit Kobaltsolution dunkelrothes Glas:	a. Rückstand weiss, nicht alkalisch, im Uebrigen sich wie neutraler phosphorsaurer Kalk verhaltend:	b. Die frische Probe von Essigsäure nicht angegriffen, von Mineralsäuren ohne Aufbrausen gelöst, und durch Ammoniak niedergeschlagen; der Rückstand alkalisch, mit Säuren brausend:	c. Die Probe verbreitet beim Glühen stark weisses Licht, braust vor dem Glühen mit Säuren, wird aus der neutralisirten Lösung durch oxalsaures Ammoniak gefällt:	a. Schmilzt vor dem Löthrohr und ertheilt der Löthrohrflamme eine intensiv gelbe Färbung:	b. Verhält sich wie a., giebt aber keine gelbe Flamme, sondern in der salzsauren Lösung mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag:	c. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr und verhält sich nach dem Glühen als kohlensaurer Kalk:	d. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, der Rückstand löst sich mit schwachem Aufbrausen in verdünnter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Kali oder phosphorsaures Natron u. Ammoniak gefällt:
Neutraler phosphors. Kalk.	Phosphors. Ammoniak-Magnesia.	Basisch-phosphors. Kalk.	Oxalsaurer Kalk.	Kohlensaurer Kalk.	Harnsaures Natron.	Harnsaures Kali.	Harnsaurer Kalk.	Harnsaure Magnesia.

(*Vl.*) *G.-B.*

Condensator s. unter Elektricität.

Condensiren, Condensation, Verdichten, nennt man das Ueberführen eines Körpers aus dem gasförmigen in den flüssigen oder festen Zustand; solche Verdichtung findet bei der Destillation oder Sublimation durch Entziehung von Wärme oder Abkühlung statt; die Verdichtung kann auch durch sehr starken Druck bewirkt werden (Verdichtung der Kohlensäure u. a. m.). Am häufigsten wird bei der Destillation von der Condensation Anwendung gemacht, hier dienen die Condensatoren oder Kühlapparate (s. d. Art. Destillation).

Conductor s. unter Elektrisirmaschine.

Condurrit nannte Phillips [1]) ein Kupfer enthaltendes Mineral von der Condurrow-Grube in Cornwall, welches mehrfach untersucht worden ist, ohne dass, weil es offenbar ein Gemenge darstellt, ein genügendes Resultat erzielt werden konnte. Dasselbe bildet unkrystallinische rundliche abgeplattete Knollen mit flachmuschligem Bruche, ist bräunlich schwarz, äusserlich bläulich schwarz, undurchsichtig, matt bis schimmernd, im Striche metallisch glänzend und giebt ein bräunlich schwarzes Pulver. Es ist weich und milde und hat das specif. Gewicht = 4,2 bis 5,2. Obgleich das Mineral mehrfach analysirt wurde, so von Faraday [2]), C. Rammelsberg [3]), Fr. v. Kobell [4]), Blyth [5]), F. Field [6]) und C. Winkler [7]), so lässt sich keine Formel für dasselbe aufstellen, nur soviel daraus entnehmen, dass die Haupttheile Kupferoxydul und arsenige Säure sind, wozu noch Wasser und geringe Mengen von Mangan, Schwefel, Eisen und Kieselsäure kommen, und dass das Mineral ein Umwandlungsproduct des Domeykit oder einer ähnlichen Verbindung sei. Einem solchen entsprechend ist auch das chemische Verhalten nicht übereinstimmend gefunden worden. *K.*

Conglomerate werden diejenigen Trümmergesteine genannt, welche aus abgerundeten Gesteinsbruchstücken bestehen, die durch ein Bindemittel zusammengehalten werden. Man gebraucht den Namen Conglomerat im Gegensatz zu dem Namen Breccien, womit man diejenigen Conglomerate ausscheidet, welche scharfkantige Bruchstücke verkittet enthalten, doch ist der Unterschied weniger scharf festzuhalten, weil die Gesteinsbruchstücke meist abgerundet sind und scharfkantige fast stes mit abgerundeten zugleich vorkommen. An die Conglomerate grenzen die Sandsteine, wenn die Bruchstücke sehr klein sind. Das Bindemittel, welches die Gesteinsbruchstücke verkittet, ist verschieden, meist quarzig, thonig, oder kalkig, die Gesteinsbruchstücke gleichfalls sehr verschieden, und man benennt in der Regel die Conglomerate nach den letzteren, z. B. Quarz-, Kalk-, Dolomit-, Granit-, Syenit- u. s. w. Conglomerate. *K.*

Conhydrin s. Conydrin.

---

[1]) Annal. of phil. Oct. 1827. — [2]) Philos. Magaz. 1827, S. 286. — [3]) Pogg. Annal. T. LXXI, p. 305. — [4]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. XXXIX, p. 204. — [5]) Annal. des min. T. XV, p. 54, und Jahrbr. v. Liebig u. Kopp 1847 und 1848, S. 1214. — [6]) Sillim. Amer. Journ. T. XXV, p. 406. — [7]) Berg- u. Hüttenmänn. Zeitg. Bd. XVIII, S. 383.

Coniin, Conicin, Cicutin, flüchtige vegetabilische Base. Der giftige Bestandtheil der Schierlingpflanze (*Conium maculatum*). Formel: $C_{16}H_{15}N$. Das Coniin war (1827) von Giesecke[1]) schon beobachtet, ward von Geiger[2]) (1831) aber zuerst rein dargestellt. Ortigosa[3]) gab ihm die Formel $C_{16}H_{16}N$, Blyth[4]) nahm $C_{17}H_{17}N$ an; Gerhardt und später Kekulé und von Planta[5]) betrachteten das reine Coniin als $C_{16}H_{15}N$; letztere Chemiker geben an, dass das Coniin des Handels oft auch eine andere Base, wahrscheinlich Methylconiin, $C_{18}H_{17}N$ (s. S. 180), enthalte, vielleicht auch eine Base von niedrigerem Atomgewicht = $C_{14}H_{13}N$, eine Angabe, die weiterer Bestätigung bedarf.

Das Coniin ist eine secundäre Aminbase $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}\\H\end{matrix}\right\}N$; vielleicht enthält es Butiryl (C_8H_7), da es bei der Oxydation Buttersäure liefert (s. S. 177), und ist dann $\left.\begin{matrix}(C_8H_7)_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Diese Base ist metamer mit dem Cyanönanthyl, dem Nitril der Caprinsäure, $C_{14}H_{15}C_2N$. Das Coniin wird aus dem Schierling dargestellt, es bildet sich auch bei Zersetzung des Conydrins mit Phosphorsäure (s. Conydrin).

Das Coniin findet sich an Säuren gebunden in allen Theilen des Schierlings (*Conium maculatum*), in grösster Menge jedoch in den noch nicht ganz reifen Früchten; beim Reifen derselben scheint es sich zum Theil zu verlieren. In den Blättern ist es in weit geringerer Menge enthalten, und es verschwindet fast ganz beim Trocknen derselben, während es sich in den Früchten beim Trocknen ziemlich unverändert erhält. Es findet sich auch in den Blüthen. Nach Walz ist Coniin wahrscheinlich auch in den reifen Samen von *Aethusa Cynapium* L. enthalten. Nach Wagner scheint die Base auch in der Imperatoriawurzel enthalten. Es lässt sich mit Wasserdämpfen leicht überdestilliren, eine Eigenschaft, auf der seine Darstellungsweise beruht. Da das Coniin an Säure gebunden ist, muss vor der Destillation eine stärkere Base zugesetzt werden.

Um das Coniin darzustellen, werden die zerquetschten Früchte des Schierlings mit 4 bis 6 Thln. Wasser und etwa $1/4$ ihres Gewichts starker Kalilauge destillirt, so lange bis die übergehende Flüssigkeit keinen merklichen Geruch mehr besitzt. Das Destillat reagirt stark alkalisch; es enthält neben Coniin noch ein flüchtiges Oel und viel Ammoniak. Man neutralisirt es mit verdünnter Schwefelsäure, entfernt das sich dabei auf der Oberfläche abscheidende ätherische Oel und verdunstet die Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Consistenz eines Syrups, wobei sie durch Zersetzung eines Antheils Coniin sich braun färbt. Die syrupdicke Masse wird wiederholt mit einem Gemisch von 1 Thl. Aether und 2 Thln. Alkohol von 90° C. behandelt, so lange dadurch noch etwas ausgezogen wird; das schwefelsaure Coniin löst sich in der Flüssigkeit auf, während das Ammoniaksalz ungelöst zurückbleibt. Die

---

[1]) Brandes' Archiv d. Pharm. Bd. XX, S. 97. — [2]) Magaz. f. Pharm. Bd. XXXV, S. 72 u. 259; u. Bd. XXXVI, S. 159. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 313. — [4]) Ebendas. Bd. LXX, S. 73; Chem. Soc. Qu. Journ. T. I, p. 345; Pharm. Centralbl. 1849, S. 449. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 129; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 491; Pharm. Centralbl. 1854, S. 278; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 182; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 500.

von letzterem getrennte klare Lösung destillirt man im Wasserbade, um den Alkohol und Aether zu entfernen; der Rückstand hält jedoch einen Antheil Alkohol hartnäckig zurück, zu dessen Entfernung er mit etwas Wasser vermischt und wieder im Wasserbade verdunstet werden muss. Die so erhaltene syrupdicke Masse vermischt man nun mit etwa der Hälfte ihres Gewichts concentrirter Kalilauge, so dass sie stark alkalisch reagirt, und unterwirft sie in einem Bade von Chlorcalcium einer etwas raschen Destillation. Gewöhnlich geht dabei im Anfange ein dünnflüssiges Liquidum in geringer Menge über, welches eine Lösung von Coniin in noch etwas zurückgehaltenem Alkohol ist; dieses trübt sich durch das spätere Destillat, und sobald dieses eintritt, vertauscht man die Vorlage mit einer anderen, die stark abgekühlt werden muss. Durch fortgesetzte Destillation erhält man nun in der Vorlage zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere ölartige aus wasserhaltigem Coniin besteht und die untere dünnflüssige eine Lösung von Coniin in Wasser ist. Man destillirt bis fast zur Trockne, giebt dann die untere wässerige Flüssigkeit in die Retorte zurück und destillirt, am besten mit Zusatz von etwas Kalihydrat, um das Wasser besser zurückzuhalten, von neuem, so lange noch ölartiges Coniin übergeht. Letzteres wird nun zur Entfernung des aufgelösten Wassers einige Zeit mit Chlorcalcium unter öfterm Umschütteln in Berührung gesetzt, dann davon abgegossen, und in einem ganz trockenen und luftfreien Apparat mit abgekühlter Vorlage rasch überdestillirt. Wendet man keinen luftleeren Apparat an, so wird ein Theil des Coniins bei der Destillation zersetzt. Das Destillat wird nun endlich zur Entfernung von noch etwas darin aufgelöstem Ammoniak in den luftleeren Raum neben concentrirte Schwefelsäure gestellt, so lange noch Bläschen von Ammoniakgas daraus entweichen; sobald dieses nicht mehr stattfindet, nimmt man es heraus, weil sonst auch das Coniin sich verflüchtigt und mit der Säure verbindet. Das reine Coniin muss nun in hermetisch verschlossenen und am besten ganz damit angefüllten Gefässen aufbewahrt werden.

Auf ähnliche Weise kann man das Coniin aus dem Schierlingskraute darstellen. Man muss dasselbe im frischen Zustande, und am besten kurz vor der Blüthe gesammelt, anwenden. Die Ausbeute ist hier jedoch weit geringer, wie bei Anwendung der Früchte; Geiger erhielt aus 6 Pfd. frischen unreifen oder 9 Pfd. trockenen reifen Früchten fast 1 Unze, aus 100 Pfd. frischem Kraute kaum 1 Drachme Coniin.

Barruel[1]) extrahirt die Samen in einem Verdrängungsapparat mit dem vierfachen Gewicht 84procentigem Alkohol, destillirt sodann letzteren im Wasserbade bis auf $^1/_8$ ab (wobei sich eine merkliche Quantität Coniin mit verflüchtigt) und behandelt die zurückbleibende ölartige, sowie auch die untere wässerige Schicht mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat, welches in $1^1/_2$ Thln. Wasser gelöst ist. Schüttelt man das alkalische Gemenge drei- bis viermal mit Aether, so scheidet sich das Coniin daraus ab; der decantirte Aether wird mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und nach 48stündigem Stehen aus dem abgeschiedenen Aether durch Verdunstung das unreine Coniin gewonnen, welches ungefähr 4 Proc. des Samens ausmacht. Die alkalische Flüssigkeit, woraus das Coniin durch Aether ausgeschieden wurde, ent-

[1]) Journ. de chim. méd. [3.] T. VIII, p. 516; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 530.

wickelt, wenn dieselbe mit Schwefelsäure angesäuert wird, beim Verdampfen eine deutlich nach Sellerie riechende Substanz.

Das Coniin ist eine farblose durchsichtige ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem starken und widrigen Geruch, der in der Entfernung dem des Schierlings ähnlich ist, die Augen zu Thränen reizt und Kopfweh und Schwindel verursacht; der Geruch ist lange anhaltend, so dass ein Tropfen des Oels auf die Haut gebracht, beim Erwärmen noch nach Tagen einen mäuseartigen Geruch verbreitet; der Geschmack ist scharf brennend und widrig tabaksartig; sein specif. Gewicht = 0,878 bis 0,89. Es löst sich kaum in Wasser, doch etwas leichter in kaltem als in heissem Wasser, daher eine in der Kälte gesättigte Lösung beim Erwärmen sich trübt; mit Alkohol lässt es sich in allen Verhältnissen mengen, in Schwefelkohlenstoff ist es nur wenig löslich; die wässerige Lösung reagirt alkalisch, die vollkommen wasserfreie Base nicht, so wie aber auch nur wenig Wasser hinzukommt, tritt sogleich die Reaction ein. Das Coniin ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, es lässt sich mit Wasser vollständig überdestilliren, es macht auf Papier einen Fettflecken, der bei gelindem Erwärmen verschwindet, an der Luft bald braun wird. Der Siedepunkt ist sehr verschieden angegeben, wahrscheinlich in Folge von Beimengungen, nach Geiger liegt er bei 150^{0}C., nach Blyth zwischen 168^0 bis 171^{0}C., nach Christison bei 188^{0}C., nach Ortigosa bei 212^{0}C. Nach Blyth wird ein Theil der Base beim Sieden leicht zersetzt, wodurch dann der Siedepunkt noch höher steigt. Nach Ortigosa lässt es sich bei Luftabschluss vollkommen unverändert destilliren, in Berührung mit Luft erhitzt, wird ein Theil zerstört. Stärker an der Luft erhitzt, brennt es mit heller russender Flamme.

Das Coniin löst bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_4$ seines Gewichts Wasser, bei — 6^{0}C. dagegen mehr als ein ihm gleiches Gewicht, wodurch es dünnflüssiger wird. Wasserhaltendes Coniin wird beim Erwärmen trübe, weil es bei hoher Temperatur weniger Wasser löst.

Die alkalische Reaction der wasserhaltigen Base ist nicht dauernd; die braune Färbung von Curcuma verschwindet beim Erwärmen sogleich, dadurch gebläutes Lackmuspapier röthet sich allmälig wieder. Eiweiss wird von Coniin rasch coagulirt; Schwefel löst sich darin sehr leicht zu einer dunkelorangegelben Flüssigkeit, aus welcher sich derselbe beim Verdampfen in Krystallen abscheidet. Auf Phosphor scheint das Coniin keine Einwirkung auszuüben. Das Coniin ist eine stärkere Base als die Metalloxyde, welche durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gefällt werden, so dass es Kupfer-, Blei-, Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul und Thonerde aus ihren Salzen abscheidet, auf die alkalischen Erden ist es aber ohne Wirkung. Aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fällt es Silberoxyd, welches im Ueberschuss von Coniin sehr leicht löslich ist. Chlorsilber löst sich in Coniin ebenso leicht wie in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt. Mit Quecksilberchlorid bildet es ein Salz, $4\,HgCl \,.\, C_{16}H_{15}N$, welches sich beim Vermischen der wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid mit der alkoholischen Lösung von Coniin als schwach citronengelbes Pulver abscheidet; es ist unlöslich in Wasser und Aether und nur wenig in Alkohol löslich; es zersetzt sich äusserst leicht (Blyth).

Das Coniin coagulirt das Eiweiss. Es gehört zu den giftigsten

Stoffen, und führt, schon in sehr geringer Menge auf irgend ein Gewebe des Körpers gebracht, das die schnelle Verbreitung des Giftes vermitteln kann, rasch den Tod herbei. Seine Wirkung ist der des Schierlings gleich und besteht in einer Erschöpfung der Nerventhätigkeit, zunächst des Rückenmarks, indem es eine schnell zunehmende Lähmung der Muskeln verursacht, welcher Asphyxie aus Erschlaffung folgt. Ein Tropfen Coniin in das Auge eines Kaninchens gebracht, tödtete dasselbe in 9 Minuten; 3 Tropfen auf dieselbe Weise einer starken Katze applicirt, bewirkten in $1^1/_2$ Minuten den Tod derselben, und 5 Tropfen in den Schlund eines kleinen Hundes gebracht, tödteten denselben innerhalb einer Minute.

Verwandlungen des Coniins. 1) Durch Luft. Das Coniin hält sich bei Abschluss der Luft unverändert, bei Luftzutritt wird es unter Freiwerden von Ammoniak gelb und zuletzt braun und dickflüssig und verwandelt sich endlich in eine harzartige bitterschmeckende Materie, die in reinem Zustande die Farbe von Ziegelmehl und eine gallertartige Consistenz hat. Sie enthält Stickstoff, wie es scheint in derselben Menge wie Coniin, und scheint schwach basische Eigenschaften zu haben; sie löst sich schwierig in Wasser und auch in Aether, aber leicht in Alkohol, sie brennt mit russender Flamme unter Verbreitung des Geruchs nach Buttersäure.

2) Salpetersäure greift das Coniin stark an, die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und beim Erhitzen destillirt Buttersäure.

Ein Gemenge von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt ähnlich, man erhält auch Buttersäure. In Berührung mit trockener Chromsäure entzündet sich wasserfreies Coniin sogleich.

3) Mit Schwefelsäurehydrat erhitzt zersetzt sich das Coniin und färbt sich zuerst purpurroth, die Flüssigkeit wird aber nach und nach olivengrün.

4) Durch Chlor. Chlorgas zersetzt das Coniin rasch. Das Zusammenbringen von Coniin mit Chlorgas ist von der Bildung dichter weisser Nebel begleitet, welche einen entfernten Geruch nach Citronen zeigen. Bei fortgesetztem Einleiten des Gases nimmt die Flüssigkeit unter gleichzeitiger bedeutender Temperaturerhöhung eine blutrothe Farbe an, wird darauf wieder farblos und allmälig dicker, bis zuletzt die Entwickelung der weissen Dämpfe aufhört und sich die ganze Menge des Oels in eine weisse krystallinische Masse verwandelt hat. Diese nicht weiter untersuchte Verbindung ist sehr flüchtig, löst sich in Alkohol und Aether und lässt sich aus der Lösung wieder krystallisirt erhalten. Auch in Wasser ist dieselbe leicht löslich und zeigt an der Oberfläche desselben eine heftig drehende Bewegung.

5) Durch Brom. Dieser Salzbilder zersetzt das Coniin leicht. Lässt man Brom auf unreines unter 168° C. (Blyth) destillirtes Coniin einwirken, so bildet sich eine blutrothe Flüssigkeit. Wird Brom im Ueberschuss mit reinem Coniin zusammengebracht, so soll sich eine gummiartige Masse und dabei auch Buttersäure bilden; nach Blyth soll sich hierbei sogleich ein krystallinisches Product bilden.

Lässt man eine Mischung von Brom mit Coniin, welches zwischen 98° bis 132° C. überdestillirt wurde, 24 Stunden über Schwefelsäure im luftleeren Raume stehen, so wird eine durch überschüssiges Brom dunkel gefärbte Masse erhalten, aus deren wässeriger Lösung, nachdem dieselbe kurze Zeit mit Thierkohle gekocht wurde, sich bei hinläng-

licher Concentration durchsichtige farblose Krystalle abscheiden, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und bei 100°C. schmelzen. Blyth gab für die Verbindung die Formel $C_{17}H_{17}BrN$ ($C_{17}H_{17}N$ ist, nach ihm, Coniin), die Rechnung passt aber wenig zu den Resultaten:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	48,5	48,3
Wasserstoff	8,7	7,6

Gerhardt hält es wohl mit Recht für Bromwasserstoff-Coniin und -Methylconiin.

6) Durch Jod. Mit trockenem Jod bildet es unter Erwärmung dicke weisse Nebel und färbt sich blutroth; bei mehr Jod wird es grün und metallisch schimmernd, im durchfallenden Licht schwarzroth, endlich dick und extractähnlich. Eine alkoholische Lösung von Jod liefert mit Coniin einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, aus welchen Lösungen die Verbindung in farblosen Krystallen anschiesst.

7) Durch Chlorwasserstoff. Trockner Chlorwasserstoff färbt das Coniin zuerst roth, dann dunkelindigblau.

8) Durch Platinchlorid. Wird Coniin mit Salzsäure und Platinchlorid gemischt, so wird die Flüssigkeit zuerst roth, dann grün und zuletzt braun; beim Verdunsten im Vacuum bilden sich schwarze Krystalle neben rothem Platinsalz und weisse Krystalle. Wird überschüssiges Platinchlorid mit Coniin und Salzsäure längere Zeit gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure und Buttersäure, der grössere Theil des Platins wird zu Metall reducirt; aus dem Rückstand krystallisirt Platinsalmiak neben Ammonium-Platinchlorür und einem nicht weiter untersuchten Körper, der weisse Krystalle bildet (Blyth).

9) Durch Jodäthyl wird das reine Coniin in zähflüssiges Jodür von Aethylconiin verwandelt; enthält das Coniin Methylconiin beigemengt, so bildet sich neben der vorigen syrupartigen Verbindung auch eine krystallisirte von Aethyl-Methylconiinjodür und Methylconiinium.

Beim wiederholten Behandeln von Aethylconiin mit Aethyljodür entsteht Biäthylconiinium (s. S. 179).

10) Cyansaures Aethyloxyd löst das Coniin unter Wärmeentwickelung; es bildet sich ein zusammengesetzter Harnstoff, durch dessen Krystallisation das Gemenge beim Erkalten erstarrt (Wurtz).

Abkömmlinge des Coniins.

Das Coniin ist, wie angegeben, eine secundäre Aminbase, $\left.\begin{matrix}(C_{16}H_{14})\\ H\end{matrix}\right\} N$, in welcher 2 Aeq. Wasserstoff durch einen zweiatomigen Kohlenwasserstoff (oder zwei einatomige Kohlenwasserstoffe) ersetzt sind. Das dritte Aequivalent Wasserstoff kann nun durch Aethyl oder Methyl substituirt werden, und es entstehen dann tertiäre Amidbasen, die sich mit Aethylverbindungen zu Verbindungen vereinigen, welche den Ammoniumverbindungen entsprechen.

Aethylconiin.

Vineconiin nach L. Gmelin; von Kekulé und v. Planta dargestellt. Formel: $C_{20}H_{19}N = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}\\ C_4H_5\end{matrix}\right\} N$. Wird Coniin 1/2 Stunde

mit Jodäthyl in einem zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt, das zähflüssige Gemenge dann mit Wasser gemischt, um das überschüssige Jodäthyl abzuscheiden, so hat man eine Lösung des Jodwasserstoff-Aethylconiins, aus dem man durch kaustisches Kali die Base abscheidet; man trocknet sie über Chlorcalcium und Kalihydrat und rectificirt in einem Strom von Wasserstoffgas.

Das reine Aethylconiin ist ein fast farbloses Oel, von stark lichtbrechendem Vermögen, stark dem Coniin ähnlich riechend, leichter als Wasser, in dem es sich wenig löst, doch in der Kälte mehr als in der Wärme, insofern sich eine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen trübt.

Dies Aethylconiin verwandelt sich bei Einwirkung von Jodäthyl in Biäthyl-Coniiniumjodür (s. S. 178). Es ist eine starke Base, und verbindet sich mit den Säuren unter Wärmeentwickelung, die Salze lassen sich aber schwierig in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten.

Bromwasserstoff-Aethylconiin bildet sich bei Einwirkung von Bromäthyl auf Coniin; es ist nicht krystallisirbar.

Chlorwasserstoff-Aethylconiin. Stellt man reines Aethylconiin unter eine Glasglocke neben ein Gefäss mit concentrirter Salzsäure, so erstarrt die Base zu einem Brei mikroskopischer sehr zerfliesslicher Krystalle.

Chlorwasserstoff-Aethylconiin-Goldchlorid. Beim Mischen von Goldchlorid mit salzsaurem Aethylconiin scheidet sich das Doppelsalz als ein rothgelbes krystallinisch erstarrendes Oel ab, das aus heisser Lösung in schön gelben Krystallen erhalten wird.

Chlorwasserstoff-Aethylconiin-Platinchlorid: $C_{20}H_{19}N . HCl . PtCl_2$. Dieses Doppelsalz scheidet sich beim Mischen der beiden Salze weder aus wässeriger noch aus alkoholischer Lösung ab, obgleich das feste Salz selbst in Alkohol wenig löslich ist. Man erhält das Salz beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure und Auswaschen des Rückstandes mit einem Gemenge von Aether und Alkohol oder durch Mischen der alkoholischen Lösung mit Aether, wo es sich aber in verhältnissmässig geringer Menge krystallinisch abscheidet.

Chlorwasserstoff-Aethylconiin-Quecksilberchlorid wird durch Mischen der betreffenden Lösungen als ein weisser harzartig zusammenballender Niederschlag erhalten, der beim Erhitzen schmilzt und beim Erkalten der heissen Lösung sich aus concentrirten Lösungen in krystallinisch erstarrenden Oeltropfen, aus verdünnten Lösungen in kleinen rhombischen tafelförmigen Krystallen ausscheidet.

Jodwasserstoff-Aethylconiin wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf Coniin als ein nicht krystallisirbarer Syrup erhalten; die Verbindung wird durch Kalilauge zersetzt unter Abscheidung von Aethylconiin.

Biäthylconiiniumoxydhydrat.

Diäthylconiin, Bivineconiin. Formel wahrscheinlich: $C_{24}H_{24}NO . HO = \left.\begin{matrix} N(C_{16}H_{14}).(C_4H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Von Kekulé und v. Planta dargestellt. Es ist nur in wässeriger Lösung bekannt, diese wird erhalten durch Behandeln der in Wasser gelösten Jodverbindung

mit Silberoxyd. Die Lösung ist geruchlos, schmeckt aber scharf bitter und reagirt stark alkalisch.

Biäthylconiinium-Chlorür wird durch Sättigen der wässerigen Lösung der Base mit Salzsäure erhalten; es bildet leicht Doppelsalze.

Biäthylconiinium-Goldchlorid ist ein schwefelgelber halbflüssiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst und beim Erkalten dann in krystallinisch erstarrenden Tropfen abscheidet.

Biäthylconiinium-Platinchlorid: $C_{24}\, H_{24}\, N\, Cl\, .\, Pt\, Cl_2$. Das Salz fällt beim Mischen selbst ziemlich concentrirter wässeriger Lösungen der beiden Chloride nicht nieder; dampft man die Lösung langsam im Wasserbade ab, so bleibt das Doppelsalz krystallinisch zurück und wird durch Auswaschen mit Alkohol gereinigt.

Biäthylconiinium-Quecksilberchlorid. Beim Mischen der gelösten Salze bildet sich ein weisser flockiger Niederschlag, der beim Erhitzen schmilzt und beim längeren Stehen der heissen Lösung sich in mikroskopischen Krystallen absetzt.

Biäthylconiinium-Jodür bildet sich schon in der Kälte aus Jodäthyl und Aethylconiin; nach 12 Stunden ist die ganze Masse krystallinisch; wird sie dann in einer zugeschmolzenen Röhre in siedendes Wasser gesetzt, so schmilzt sie zu einer über dem Jodäthyl stehenden Schicht. Die Krystalle dieses Jodürs sind weicher als die des Aethyl-Methylconiinjodürs, sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger leicht in Aether.

Methylconiin.

So nennen Kekulé und v. Planta die Base $C_{18}\, H_{17}\, N$ (Formeconiin v. L. Gmelin), welche oft einen Hauptbestandtheil des käuflichen Coniins ausmacht, und die sich auch aus dem Hydrat der Aethylverbindungen beim Erhitzen abscheidet. Ob es Methylconiin, $\left.\begin{matrix} C_{16}\, H_{14} \\ C_2\, H_3 \end{matrix}\right\} N$, enthält, ist nicht bestimmt nachgewiesen. Dieselbe Base wird auch durch Destillation einer concentrirten Lösung von Aethyl-Methylconiin erhalten.

Das Methylconiin ist ein farbloses Oel von ähnlichem Geruch wie das Coniin; leichter als Wasser und wenig löslich darin, doch reagirt die Lösung deutlich alkalisch. Salze sind nicht bekannt. Mit Jodäthyl giebt es Jodwasserstoff-Aethyl-Methylconiin.

Aethyl-Methylconiiniumoxydhydrat.

Aethyl-Methylconiin, Vineformeconiin. Formel: wahrscheinlich $C_{22}\, H_{22}\, N\, O\, .\, H\, O = \left.\begin{matrix} N\, .\, (C_{16}\, H_{14})\, (C_2\, H_3)\, (C_4\, H_5) \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Von Kekulé und v. Planta bei der Behandlung des gewöhnlichen käuflichen Coniins, Methylconiin von ihnen genannt, mit Jodäthyl neben Aethylconiin erhalten (s. unten Aethyl-Methylconiinium-Jodür). Die wässerige Lösung der reinen Base bildet sich bei Behandlung des Jodürs mit Wasser und frisch gefälltem Silberoxyd; diese ist farb- und geruchlos, schmeckt sehr bitter und reagirt alkalisch, concentrirt wirkt sie auf die Epi-

dermis kaustisch wie Kali. Die Lösung kann gekocht und eingedampft werden ohne sich zu zersetzen; beim Verdunsten an der Luft zieht sie Kohlensäure an und hinterlässt eine farblose theilweise krystallisirte zerfliessliche Salzmasse. Bei der Destillation der concentrirten Lösung giebt sie Wasser, Methylconiin und ölbildendes Gas.

Das Aethyl-Methylconiin bildet mit den Säuren krystallisirbare leicht lösliche, meistens zerfliessliche Salze; das essigsaure, oxalsaure, salpetersaure und schwefelsaure Salz wurden durch Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure krystallisirt erhalten. Das kohlensaure Salz bildet sich aus der reinen Base durch Anziehung von Kohlensäure an der Luft; und krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in einer Atmosphäre von Kohlensäure in langen Nadeln.

Aethyl-Methylconiinium-Chlorid ist ein krystallisirbares leicht lösliches Salz.

Aethyl-Methylconiinium-Goldchlorid, $C_{22}H_{22}NCl . AuCl_3$, wird durch Fällung des Chlorids mit Goldchlorid in gelben Flocken erhalten, die bald krystallinisch werden. Aus heissen Lösungen scheidet das Salz sich beim Erkalten in Nadeln ab. Es schmilzt schon unter 100° C. und erstarrt krystallinisch.

Aethyl-Methylconiinium-Platinchlorid, $C_{22}H_{22}NCl . PtCl_2$, wird durch Fällen der wässerigen Lösungen als gelbes krystallinisches aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes Pulver erhalten; beim Mischen verdünnter Lösungen scheidet das Doppelsalz sich langsam in prachtvollen Octaëdern ab. Es ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, in Alkohol und Aether ist es unlöslich.

Aethyl-Methylconiinium-Quecksilberchlorid, Formel: $C_{22}H_{22}NCl + 6\,HgCl$, wird als ein weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Wasser, Alkohol und selbst in Aether ziemlich löslich ist. Erhitzt man dieses Salz mit Wasser, so schmilzt es und löst sich dann; beim längeren Stehen scheidet sich darauf ein neues Salz, $C_{22}H_{22}NCl + 5\,HgCl$, in grossen Krystallen aus.

Aethyl-Methylconiinium-Jodür: $C_{22}H_{22}NI$. Diese Verbindung bildet sich sehr leicht, besonders in der Wärme, bei Behandlung von Methylconiin mit Jodäthyl und scheidet sich hier krystallinisch ab. Nimmt man gewöhnliches Coniin, so bildet sich neben dem syrupartigen Jodwasserstoff-Methylconiin auch dieses krystallisirte Jodür. Vermischt man die wässerige Lösung der beiden Verbindungen mit Kali, so scheidet sich ein braunes Oel ab, das sich in zwei Schichten trennt; die obere flüssige Schicht enthält hauptsächlich Aethylconiin; die untere krystallinisch erstarrende Schicht ist Aethyl-Methylconiinjodür, von welcher Verbindung sich aus der milchigt getrübten Kalilauge beim Stehen auch noch Krystalle ausscheiden. Man wäscht die Krystalle mit alkoholhaltendem Aether ab, und erhält sie so als schneeweisses Krystallpulver, das sich leicht in Wasser und Alkohol löst, aber in Aether unlöslich ist. Es schmilzt beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung, stärker erhitzt zersetzt es sich, wobei Jodäthyl sich bildet. Das gelöste Jodür wird durch Kalilauge nicht zersetzt, wohl aber durch frisch gefälltes Silberoxyd. *Fe.*

Coniinsalze. Das Coniin verbindet sich mit 1 Atom einer einbasischen Säure. Die Salze lassen sich durch Verdunsten der Lösungen im Vacuum darstellen; sie sind schwierig krystallisirbar, neu-

tral, leicht löslich in Wasser oder Alkohol, auch in einem Gemisch von Weingeist und Aether, unlöslich in reinem Aether. Manche zerfliessen an der Luft. Sie besitzen einen widerlich bittern und scharfen tabakähnlichen Geschmack. Im trockenen Zustande sind sie geruchlos, aber ihre wässerige Lösung riecht stets etwas nach Coniin. Durch Erhitzen werden sie zersetzt.

Die wässerigen Lösungen der Coniinsalze geben mit Jodauflösung einen safrangelben Niederschlag, der bald wieder verschwindet, sie werden durch Galläpfeltinctur und Platinchlorid flockig gefällt; mit Alkalien entwickeln sie den eigenthümlichen Geruch des Coniins; mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia geschüttelt, bilden sie ein krystallinisches Salz. An der Luft verändert sich die Lösung nach und nach durch Zersetzung des Coniins; sie nimmt dabei eine schön rothe oder violette Farbe an, die später zum Theil in eine grüne und dunkelblaue übergeht und auf Zusatz von Alkalien wieder verschwindet. Ist die Lösung ganz neutral, so färbt sie sich oft nur gelb oder bräunlich. Beim Verdunsten ihrer Lösungen in der Wärme und bei Luftzutritt werden die Coniinsalze weit rascher zerstört und es scheint dabei das Coniin eine ähnliche Zersetzung wie im isolirten Zustande an der Luft zu erleiden. Die Lösungen färben sich dabei braun und lassen braune Flocken fallen; setzt man dann ein Alkali zu, so wird Ammoniak neben Coniin frei und eine dunkelbraune bitter schmeckende harzähnliche Materie ausgeschieden, die keine giftigen Wirkungen mehr zeigt.

Die Coniinsalze wirken, nach Geiger's Beobachtungen, minder giftig wie reines Coniin, nach den Versuchen von Christison dagegen wird die Wirksamkeit des Coniins durch Neutralisation mit Säuren bedeutend erhöht. 2 Gran Coniin mit Salzsäure neutralisirt und einem kleinen Hunde in eine Ader gebracht, tödteten denselben in wenigen Secunden.

Chlorwasserstoffsaures Coniin: $C_{16}H_{15}N . HCl$ (Wertheim[1]). Chlorwasserstoffgas färbt das trockene Coniin roth, dann blau. Stellt man unter die Glocke der Luftpumpe ein Gefäss mit rauchender Salzsäure und ein anderes mit Coniin, so findet man nach kurzer Zeit in beiden Gefässen chlorwasserstoffsaures Coniin in ansehnlichen farblosen durchsichtigen Blättern krystallisirt. Nach Wertheim erhält man auch leicht durch Verdampfen von Coniin mit Salzsäure regelmässige 2 und selbst 4 Millimeter lange rhombische Krystalle, die ziemlichen Fettglanz haben. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol können sie leicht rein erhalten werden. Es löst sich leicht in Wasser und wird an der Luft feucht. Verdunstet man die Auflösung bei Luftzutritt, so erhält man es wieder in Blättern krystallisirt, wobei es sich jedoch in Folge von Zersetzung färbt.

Chlorwasserstoff-Coniin-Platinchlorid, $C_{16}H_{15}N . HCl . PtCl_2$, wird erhalten beim Vermischen einer weingeistigen Coniinlösung mit Platinchlorid, und Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure, wo sich das Salz als ein pomeranzengelbes krystallinisches Pulver ausscheidet. Löslich in Wasser und in kochendem Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether (Ortigosa), zersetzt sich beim Erhitzen über 100° C.

Essigsaures Coniin trocknet beim Verdunsten an der Luft zu

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 335.

einer braunen firnissähnlichen Masse ein, die mit Wasser eine Lösung bildet.

Salpetersaures Coniin. Wird Coniin mit Salpetersäure neutralisirt und die Lösung an der Luft verdunstet, so bleibt eine braune zerfliessliche extractähnliche Masse zurück, die mit kleinen Nadeln und krystallinischen Körnern vermengt ist.

Schwefelsaures Coniin. Wird durch Sättigen von Coniin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die Lösung nimmt beim Verdunsten eine bräunliche Farbe an und hinterlässt eine dicke gummiartige Masse mit Spuren von Krystallisation. Nach Charlard und Henry bildet sich ein krystallisirbares zerfliessliches in Weingeist in jedem Verhältniss lösliches Salz. Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich das Coniin wieder aus. Wird das Abdampfen zu weit fortgesetzt, so tritt Zersetzung ein und es zeigt sich dann ein Geruch nach Buttersäure.

Mit schwefelsaurer Thonerde bildet das Sulfat ein in Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz.

Weinsaures Coniin. Seine Lösung, an der Luft verdunstet, trübt sich, bekommt eine grüne, dann braune Farbe und hinterlässt eine extractartige Masse, in der sich kleine körnige Krystalle befinden. Beim Wiederauflösen in Wasser bleiben braune Flocken ungelöst zurück.

Das Coniin giebt auch mit Jodsäure, mit Oxalsäure und Phosphorsäure krystallisirbare Salze. *Fe.*

Conistonit hatte R. P. Greg[1]) eine bei Coniston in Cumberland aufgefundene Substanz genannt, welche orthorhombisch krystallisirter oxalsaurer Kalk mit Wasser war, von der sich aber später herausstellte [2]), dass sie kein Mineral ist. *K.*

Conit oder Konit ist dichter Bitterkalk.

Conium maculatum L., Schierling. Diese höchst giftige Pflanze enthält in den Blättern und Samen Coniin (s. d. Art.) und Conydrin (s. d. Art.); das Kraut verliert beim Trocknen leicht seine Wirksamkeit; nach Müller [3]) verändert es sich so, dass es nach 12 Monaten unwirksam ist; ebenso leicht verliert das Extract seine Wirksamkeit; das alkoholische leichter noch als das wässerige. Nach Landerer enthält das Kraut auch eine geringe Menge eines höchst betäubend wirkenden ätherischen Oels; 100 Thle. trockene Blätter geben 6,8 Stickstoff und 12,8 Asche [4]). Diese enthält nach Abzug von Kohlensäure, Sand und Kohle:

Kali	21,7	Schwefelsauren Kalk	5,9
Natron	9,6	Phosphorsauren Kalk	16,7
Kalk	14,9	Phosphors. Eisenoxyd	3,5
Magnesia	8,3	Chlornatrium	16,6
Kieselerde	2,6		

Der Samen von *Conium maculatum* soll mit den Früchten von *Silaus pratensis* verfälscht werden (Müller). *Fe.*

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. T. XVII, p. 333. — [2]) Sillim. Amer. Journ. T. XXII, p. 252. — [3]) Archiv d. Pharm. [3.] Bd. XCVIII, S. 95. — [4]) Wrightson, Pharm. Journ. and Transact. T. V, p. 40.

Coniumsäure. Schierlingssäure[1]) nennt Peschier eine krystallisirbare Säure, deren Eigenthümlichkeit aber zweifelhaft ist.

Connellit nannte Miller ein nach A. Connel's [2]) Untersuchung Kupferoxyd, Chlorkupfer, Schwefelsäure und Wasser enthaltendes Mineral aus Cornwall, welches kleine fasrige, dem hexagonalen Systeme angehörende, blaue, glasartig glänzende durchscheinende Krystalle bildet, in Wasser unlöslich, in Salpetersäure und Salzsäure leicht löslich ist. *K.*

Conserven, *Conservae*, nannte man Gemenge von frischen zerriebenen Pflanzentheilen (z. B. Rosenblätter, Blumen) mit hinreichend Zucker. Diese Art der Arzneimittel sind wohl nur selten noch im Gebrauch.

Conserviren von Nahrungsstoffen. Conservirungsmethoden. Um organische Stoffe unverändert aufbewahren zu können, müssen die Bedingungen, welche Gährung oder Fäulniss veranlassen können, entfernt werden, oder es muss die Fäulnissfähigkeit der Stoffe vermindert oder aufgehoben werden. Das geschieht beim Gerben der Häute z. B. durch Gerbstoff, beim Conserviren von Thierbälgen durch Behandeln mit Arsenik, mit Sublimat und dergleichen, beim Holz durch Tränken mit Zinkchlorid, Kupfervitriol u. s. w. Diese Conservirungsmethoden werden bei den einzelnen Artikeln besprochen, hier soll nur im Allgemeinen von der Conservirung der Nahrungsstoffe die Rede sein. Man bezeichnet die Methoden, welche hier in Anwendung kommen, um vegetabilische und animalische Nahrungsmittel vor Zersetzung, oder wenigstens vor zu weit gehender Zersetzung zu schützen, und sie längere Zeit im geniessbaren Zustande zu erhalten, zum Theil je nach dem Verfahren als Einmachen, Einkochen, Einpökeln oder Einsalzen u. s. w. Zuweilen soll dagegen beim Aufbewahren einzelner Speisen eine bestimmte theilweise Zersetzung eintreten, z. B. bei dem Sauerkraut, wo sich Milchsäure, Buttersäure u. s. w. bilden soll.

Die Mittel zum Conserviren der Nahrungsstoffe sind solche, welche der Gährung und Fäulniss (s. d. Art.) entgegenwirken. Es handelt sich also theils um Abhaltung der atmosphärischen Luft, theils um Entziehung von Wasser, oder um Zerstörung von Fermenten, z. B. durch hohe Temperatur, zum Theil durch Zusatz fäulnisswidriger Mittel; endlich kann auch durch Erniedrigung der Temperatur der Eintritt der Fäulniss oder Gährung wesentlich verzögert, aber nicht ganz aufgehalten werden, denn die Nordpolreisenden fanden, dass Fleisch auch weit unter 0° in Fäulniss überging. Das längere Aufbewahren von Nahrungsmitteln im Winter oder in Eiskellern beruht auf der der Zersetzung weniger günstigen niedrigen Temperatur von etwa 0°.

Da Gegenwart des Wassers wesentlich zur Fäulniss ist, so bewirkt man das Conserviren durch Austrocknen; diese Methode ist seit alten Zeiten z. B. für das Aufbewahren von Fischen in Anwendung (Stockfisch); in verschiedenen Gegenden Nord- und namentlich Südamerikas wird das

---

[1]) Trommsdorff, N. Journ. Bd. V, 1, S. 76; Bd. XII, 2, S. 49; Bd. XXV, 2, S. 98. — [2]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. XLII, S. 453. — Liebig u. Kopp Jahresber. 1847 bis 48, S. 1220.

in dünne Stücke zerschnittene Fleisch am Feuer oder an der Luft getrocknet, um darnach längere Zeit aufbewahrt zu werden. Diese Methode ist in neuerer Zeit in grosser Ausdehnung bei Pflanzenstoffen, namentlich bei Darstellung der sogenannten comprimirten Gemüse in Anwendung gekommen [1]). Um den getrockneten Pflanzenstoffen den eigenthümlichen Geschmack der frischen zu erhalten, und um sie rasch trocknen zu können, hat man es für nothwendig erkannt, sie zuerst einige Augenblicke heissen Dämpfen von 130° bis 150° C. auszusetzen [2]); die Pflanzenstoffe werden dadurch welk, und trocknen nun leicht in einem raschen Luftstrom von 30° bis 50° C. aus; sie werden dann unter starken hydraulischen Pressen in ein sehr kleines Volumen zusammengepresst (was theils wegen der hygroskopischen Eigenschaft der Pflanzensubstanz nöthig ist, theils um die Luft möglichst auszuschliessen, abgesehen von dem Vortheil des geringen Volumens für den Transport), um sie endlich dann in Stanniol einzuwickeln. Verdeil [3]) verfährt ähnlich beim Trocknen von Fleisch, welches er auch zuerst auf etwa 140° C. erhitzt, und dann bei 40° bis 50° C. austrocknet.

Bei der Anwendung von Kochsalz zum Einsalzen kommt ausser seiner antiseptischen Wirkung auch wesentlich das in Betracht, dass das Salz den Substanzen Wasser entzieht, damit die sogenannte Salzlake bildend. Zum Einsalzen (Einpökeln oder Einbökeln, nach dem Holländer Bökel oder Beukelsson, der 1416 das Einsalzen der Heringe zuerst vornahm) von Fleisch dient entweder reines Kochsalz oder Kochsalz mit Zusatz von etwas Salpeter, Zucker u. dergl. Das Fleisch wird zuerst mit Salz (zuweilen unter Zusatz von etwas Salpeter) eingerieben, und kommt dann mit Salz bestreut in Fässer, in welchen es zusammengepresst wird. Zuweilen wird auch das Fleisch, nachdem es mit Salz eingerieben ist und sich Salzlake gebildet hat, in eine frische Salzlösung gelegt, welcher Lösung auch wohl etwas Zucker und Salpeter zugesetzt ist; man nimmt z. B. auf 64 Thle. Kochsalz 1 Thl. Salpeter 10 Thle. Zucker und etwa 400 Thle. Wasser. Zuweilen fügt man auch wohl noch Gewürze hinzu, Senfsamen, Pfeffer, Lorbeerblätter u. dergl. Beim Einsalzen der Heringe, Sardellen, von Kaviar u. s. w. wird in ähnlicher Weise verfahren. Die beim Einsalzen sich bildende Salzlauge zieht natürlich verschiedene lösliche Stoffe aus den Thiersubstanzen aus, z. B. Eiweiss, welche Stoffe allmälig zum Theil sich zersetzen, daher z. B. der Gehalt der Heringslake an Trimethylamin. Runge [4]) schlägt vor, beim Einpökeln von kleinen Fleischstücken nach dem Einreiben mit dem Gemenge von Salz, Salpeter und Zucker das Fleisch in reine Leinwand einzuschlagen; er erklärt dies für wesentlich. Im Grossen sollen behufs des Eindringens der Salzlauge eiserne Cylinder angewandt werden, welche nach Einbringen des Fleisches luftleer gepumpt werden, worauf die Salzlauge unter starkem Druck eingepumpt wird.

Weniger häufig werden Pflanzensubstanzen eingesalzen, wie Gemüse Bohnen u. dergl.; für pharmaceutische Zwecke werden

---

[1]) Vergl. über dieses von Masson besonders zuerst vorgeschlagene Verfahren: Compt. rend. T. XXXII, p. 372, p. 735; Polyt. Centralbl. 1851, S. 685, S. 995; 1852, S. 910; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 432. — [2]) Morel Fatio u. Verdeil, Moniteur ind. 1855, Nr. 1956; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 300: Polyt. Centralbl. 1855, S. 938. — [3]) Polyt. Centralbl. 1860, S. 143. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 319.

einzelne riechende Substanzen, z. B. Rosenblätter, die Presskuchen von Himbeeren u. s. w., eingesalzen. Hier kommt namentlich die antiseptische Wirkung des Kochsalzes in Betracht.

Das „Einmachen“ mit Zucker hat auch den Zweck, das Wasser zu binden, zugleich wird hier durch das Einkochen ein Theil des Wassers entfernt und überdies schützt die sich bildende selbst nicht gährungsfähige weil concentrirte Zuckerlösung die organische Substanz vor Luftzutritt.

Zum Einmachen in Zucker wird namentlich Obst verwendet, es wird theils mit dem Zucker verkocht zu einem Muss oder einer Latwerge, oder das ganze Obst wird mit hinreichend concentrirter Zuckerlösung wiederholt übergossen, oder die Früchte werden auch wohl mit der Zuckerlösung gekocht. Die Conserven (*Conservae*), welche früher für pharmaceutische Zwecke häufiger angewandt wurden, werden so dargestellt, dass man frische Kräuter, Blumen (*Conserva rosarum*) u. dergl. fein zerreibt und dann mit der hinreichenden Menge Zucker innig mengt. In ähnlicher Weise dient Zucker zum Conserviren organischer Stoffe in den Latwergen (*Electuarium*), den Leksäften (*Ecclegma*, *Linctus*), den Fruchtsäften (Syrupus) u. a. m.

Da die Luft durch Einwirkung des Sauerstoffs die stickstoffhaltenden Bestandtheile der Nahrungsmittel leicht in Ferment umwandelt und dadurch Gährung veranlasst, so beruhen verschiedene Methoden der Conservirung auf Abschluss der Luft. Man hat hier sehr verschiedenartige Vorschläge gemacht. Das häufigst angewendete Verfahren besteht in dem Einschmelzen von Fleisch u. dergl. in Butter oder in anderem Fett, oder das Bedecken mancher Substanzen, z. B. Obstsaft u. dergl. mit einer Fettschicht. Andere Vorschläge sind Fleisch mit Gyps zu umgiessen, und die Gypshülle nachher mit Fett zu tränken; oder das Fleisch in ausgekochtes Wasser zu bringen, in welchem Eisenspäne sind; das Ganze wird hernach mit einer Schicht Oel bedeckt, um die Luft abzuhalten. Nach Berard soll man Früchte in Gefässe bringen, deren Boden mit einer Schicht von Kalkhydrat und Eisenvitriol bedeckt sind, die Gefässe werden, wenn sie gefüllt sind, luftdicht geschlossen; das Eisenoxydul des Eisenvitriols absorbirt hier den Sauerstoff. Man kann auch Früchte in Zinkbüchsen verschliessen, in diese dann durch eine passende Oeffnung Stickstoff einleiten, um alle Luft zu verdrängen, und dann die Oeffnung luftdicht schliessen, am besten durch Löthen; die Früchte halten sich so aufbewahrt, besonders bei niedriger Temperatur, lange Zeit.

Vielfache Versuche von Pasteur haben gezeigt, dass nicht sowohl die Luft als namentlich die in der Luft enthaltenen Keime von Pflanzen und Thieren es sind, welche die Gährung veranlassen. Wenn man daher die Keime durch Glühen, oder indem man die Luft durch concentrirte Schwefelsäure leitet, zerstört, so würden in solcher Luft organische Stoffe nicht leicht in Gährung übergehen. Man hat hiervon noch keine Anwendung im Grossen gemacht. Schröder[1]) hat weiter aber gezeigt, dass die Luft auch beim Filtriren durch Baumwolle die Fähigkeit, leicht Gährung zu veranlassen, verliert, und dass selbst leicht faulende Substanzen sich unter einer Decke von Baumwolle gut

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 232; Bd. CIX, S. 35; Bd. CXVII, S. 273.

halten, besonders wenn sie zuerst bis zum Siedpunkt oder etwas darüber erhitzt wurde; selbst Fleisch und Fleischbrühe, Milch u. dergl. liess sich so conserviren.

Die Appert'sche Methode, Lebensmittel aller Art zu conserviren, beruht darauf, dass bei höherer Temperatur einen Theils die Stickstoffbestandtheile der Pflanzen- und Thierstoffe ihre Fähigkeit, leicht in Fermente überzugehen, verlieren, und dass andern Theils auch die fäulnisserregende Eigenschaft der in der Luft enthaltenen Keime durch Hitze vernichtet wird. Das Verfahren zum Conserviren von Nahrungsmitteln besteht darin, dass man z. B. Früchte mit Zucker gemengt in passende Gefässe thut, diese mit Blase lufdicht verbindet und dann mit Stroh umwickelt in ein Gefäss mit kaltem Wasser bringt; man erhitzt dieses sehr allmälig bis zum Siedepunkt, erhält diese Temperatur etwa eine Stunde und lässt dann recht langsam abkühlen. Die Thierblasen schliessen im feuchten Zustande nicht luftdicht, lassen daher einen Theil der Luft des Gefässes entweichen; beim Erkalten werden sie hart und dicht und es bildet sich daher im Innern der Gefässe ein luftverdünnter Raum. Solche mit Blase verschlossene Gefässe sollen daher auch an einem trockenen Orte aufbewahrt werden. Gemüse, Fleischspeisen werden mit den gewöhnlichen Zuthaten zuerst nahezu fertig gekocht, dann in Blechbüchsen gethan, diese werden zugelöthet und dann wie angegeben in Wasser erhitzt. Man hat es zweckmässig gefunden, bei Fleisch und ähnlichen leicht zersetzbaren Substanzen die Temperatur auf etwa 108⁰ bis 110⁰ C. steigen zu lassen, indem man statt Wasser ein Kochsalzbad anwendet. Fastier [1]) machte darauf aufmerksam, dass nach dem Erkalten der verschlossenen Gefässe wiederholtes Erhitzen nöthig sei, um alle Luft aus dem Inneren z. B. von Fleisch, Knochen u. dergl. auszutreiben. Willaumez [2]) sucht die Gefässe zuerst durch Kochen luftleer zu machen und dann zu schliessen.

Die Appert'sche Conservirungs-Methode findet jetzt eine sehr ausgedehnte Anwendung, um Nahrungsmittel aller Art längere Zeit unverändert aufbewahren zu könnnen, z. B. zum Verproviantiren von Schiffen. Es hat sich hier herausgestellt, dass selbst leicht zersetzbare Nahrungsmittel so präparirt viele Jahre ohne Veränderung aufbewahrt werden können, wesentlich ist es nur dass die Gefässe hinreichend erhitzt wurden, und luftdicht schliessen. Um sich hiervon zu überzeugen, bringt man die zu untersuchenden Gefässe in einen etwa 30⁰ bis 35⁰ C. warmen Raum; gut geschlossene Gefässe bleiben hierbei unverändert, bei nicht vollkommen luftdicht schliessenden tritt bald Gährung und in Folge davon Gasentwickelung ein, welche sich durch Auftreiben der Blase (bei Gläsern) oder der Gefässwandungen (bei Blechbüchsen) zu erkennen giebt.

Das Conserviren von Früchten u. dergl. durch Uebergiessen mit Weingeist, Rum, Kirschwasser u. s. w. gewöhnlich mit Zusatz von Zucker, beruht zum Theil in der Wasser entziehenden Eigenschaft des Weingeistes, hauptsächlich aber in seiner antiseptischen Einwirkung auf die Fermente. Wird ein mit Branntwein getränktes Papier auf die Ober-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 274. — [2]) Bull. de la soc. d'enc. 1852, p. 815; Polyt. Centralbl. 1853, S. 364.

fläche von eingekochten Früchten gelegt, so tritt hier nicht leicht Zersetzung und Schimmelbildung ein.

Die Essigsäure wirkt fäulnisswidrig; bei dem gewöhnlichen Essig ist die antiseptische Eigenschaft wegen der Verdünnung nur schwach, sie wird erhöht durch Hinzufügen aromatischer Substanzen, Gewürze, Senf u. dergl.; man bewahrt Fleisch in Essig, macht Früchte und Gemüse (z. B. Gurken) in Essig ein. Starke Gewürze wirken für sich selbst schon fäulnisswidrig.

Als ganz besonders fäulnisswidrig ist die Wirkung der schwefligen Säure und die des Kreosots (Holzrauch) bekannt. Das „Einbrennen“ oder „Schwefeln“ von Fässern, die zum Aufbewahren von Bier, Wein u. dergl. dienen sollen, ist bekannt; ebenso kann Fruchtsaft conservirt werden, wenn man ihn in Flaschen bringt, in welchen vorher etwas Schwefel verbrannt wurde. Robert[1]) hat die schweflige Säure zum Conserviren von Fleisch u. dergl. angewendet; das gereinigte Fleisch wird in dünnen Schnitten 10 bis 25 Minuten in schweflige Säure gehängt, man lässt es dann an der Luft etwas abtrocknen, worauf es mit einem Firniss überzogen wird, der aus einem Gemenge von Eibischwurzelabsud, Albumin und Zuckermelasse besteht; es bildet sich ein glänzender Ueberzug, und das Fleisch soll sich jetzt an der Luft nicht verändern.

Das Räuchern des Fleisches beruht darauf, dass das in dem Holzrauch enthaltene Kreosot (vielleicht auch andere ähnliche Stoffe) sich mit den leichter faulenden Bestandtheilen des Fleisches zu schnell trocknenden sehr wenig veränderlichen Verbindungen vereinigt. Statt des Rauches wendet man daher auch Lösungen von Kreosot in Wasser an, mit welchen man das Fleisch wäscht, oder in welchen man es einige Zeit liegen lässt. Noch zweckmässiger soll es sein, die Thiere nach dem Tödten unmittelbar mit einer Lösung von Kreosot auszuspritzen. Auch in einer Atmosphäre von mit Kreosot geschwängerter Luft soll Fleisch sich conserviren lassen. *Fe.*

Constitution, chemische. Wie die chemischen Verbindungen die einzelnen Atome räumlich gelagert enthalten, wird dem leiblichen und geistigen Auge immer verborgen bleiben. Gleichwohl können wir von ihrer chemischen Constitution, d. h. von ihren näheren Bestandtheilen und deren Functionen, bestimmte Anschauungen gewinnen. Es ist gewiss, dass die chemischen Körper ihre constituirenden Elemente nicht beliebig durch einander gewürfelt, sondern dass sie dieselben unter sich zu näheren Bestandtheilen verbunden enthalten, und dass ihre Natur eben so sehr von der Verschiedenheit der Verbindungsweise ihrer näheren Bestandtheile, wie von dem chemischen Charakter der entfernten elementaren Stoffe abhängt. Es ist nicht minder gewiss, dass jede chemische Verbindung im Zustande der Ruhe ihre entfernteren und näheren Bestandtheile immer in derselben Verbindungsweise enthält. Diese Wahrheiten bilden die Basis unserer Forschungen auf jenem Gebiete.

Die Erforschung der rationellen Zusammensetzung, d. i. der chemischen Constitution, ist, nach Berzelius[2]), die höchste Aufgabe der Che-

---

[1]) Armeng. Gén. ind. 1856 Dec. p. 315; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 377. — [2]) Lehrbuch der Chemie 5. Aufl. Bd. IV, S. 32.

mie; sie ist zugleich auch die schwierigste, wie sich schon daraus ergiebt, dass noch heute die Ansichten der Chemiker über die einfachsten Gegenstände weit auseinander gehen; sie erfordert ausser reichen Erfahrungen und grosser Vielseitigkeit der Beweisführung ausserordentliche Vorsicht in den Schlüssen, Gründlichkeit im Urtheile, und neben Combinationsgabe einen gewissen chemischen Tact. Die Frage, ob die Hydrate Wasser als solches enthalten oder nicht, ist, so leicht bei oberflächlicher Betrachtung ihre Beantwortung scheinen mag, noch immer nicht erledigt. So viel Wahrscheinlichkeit auch die Ansicht hat, dass im Schwefelsäurehydrat und im Kalkhydrat Wasser vorhanden ist, so kann doch die Thatsache, dass beide durch eine directe Vereinigung der betreffenden wasserfreien Oxyde mit Wasser entstehen, allein nicht als stricter Beweis dafür gelten, man würde sonst z. B. auch Bleisuperoxyd und schweflige Säure, weil sie sich unmittelbar zu schwefelsaurem Bleioxyd vereinigen, für die näheren Bestandtheile dieses Salzes halten können.

Noch viel grössere Schwierigkeiten hat die Untersuchung dieser Fragen auf dem Gebiete der organischen Chemie, wo es nur selten gelingt, die Verbindungen direct aus ihren Bestandtheilen zusammenzusetzen, und wo verschiedene Bildungsweisen der Körper und die noch viel mannigfacheren Zersetzungen die verschiedensten Deutungen zulassen.

Den ersten Grund zu einer rationellen Behandlung dieser schwierigen Untersuchungen hat Berzelius durch seine in modificirter Form noch heute gültige Radicaltheorie und durch strenges Festhalten an dem von ihm zuerst aufgestellten Grundsatz gelegt, welchem auch die Radicaltheorie ihre Entstehung verdankt, nämlich dass die Erfahrungen, welche über die Verbindungsweise der Grundstoffe in der unorganischen Natur gemacht sind und weiter gesammelt werden, der allein zuverlässige Leitfaden sind zur Beurtheilung der Verbindungsweise der Elemente in den organischen Stoffen.

Auf dieser Basis haben sich die theoretisch-chemischen Ansichten rasch zu immer grösserer Vollkommenheit entwickelt. Wo man dieselbe verlassen hat, ist man jedesmal auf Irrwege gekommen, von denen stets und mit Erfolg wieder in die von Berzelius vorgezeichnete Bahn eingelenkt ist. Selbstverständlich erstrecken sich dieselben Meinungsverschiedenheiten, welche über die rationelle Zusammensetzung der unorganischen Verbindungen, z. B. über die obige Frage obwalten, ob die Hydrate Wasser enthalten oder nicht, auch auf die organischen Verbindungen, doch sind dieselben ohne wesentlichen Einfluss auf die weitere Frage nach der Natur der zusammengesetzten organischen Radicale. Denn mag man den Alkohol als Aethyloxydhydrat oder als Wasser betrachten, worin ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Aethyl ersetzt ist, darin kommen beide Vorstellungen überein, dass Aethyl im Alkohol enthalten ist. Was aber Aethyl ist und welche seine näheren Bestandtheile sind, bleibt weiter zu erforschen.

So weit auch unsere Vorstellungen über die rationelle Constitution der verschiedenen Classen der chemischen Verbindungen und über die Natur der organischen Radicale gegenwärtig von denjenigen abweichen, welche noch vor zwanzig, ja vor zehn Jahren Geltung hatten, so hat doch nach wie vor die Radicaltheorie allgemeine Geltung behalten. In

welcher Weise sie allmälig weiter ausgebildet ist, lässt sich an keinem Beispiele besser verfolgen, als an der Essigsäure.

Diese Säure galt zuerst als das Trioxydhydrat des Acetylradicals, $C_4 H_3$, von welchem man anfangs annahm, dass darin alle vier Kohlenstoffatome und anderseits die drei Wasserstoffatome gleichwerthig seien. Später erkannte man, dass Methyl einen Bestandtheil dieses Radicals ausmacht, und dass demnach zwei Atome Kohlenstoff eine andere Rolle spielen und andere Functionen haben, als die beiden im Methyl vorhandenen Kohlenstoffatome. Bald darauf lieferte Gerhardt durch die Entdeckung neuer Ammoniake mit sauerstoffhaltigen Säureradicalen den Beweis, dass auch die drei Sauerstoffatome der Essigsäure nicht gleichwerthig sind, dass vielmehr zwei derselben mit dem Acetyl, $(C_2 H_3) C_2$, ein sauerstoffhaltiges Radical: $(C_2 H_3) C_2 O_2$ bilden, und dass dieses als näherer Bestandtheil in der Essigsäure fungirt. Demgemäss galt die Essigsäure als das Monoxydhydrat eines aus 2 At. Kohlenstoff, 2 At. Sauerstoff und 1 At. Methyl bestehenden Acetylradicals, welche Vorstellung indess bald noch eine weitere wesentliche Modification erfahren hat.

Die in Folge von Frankland's Entdeckungen zuerst gewonnene Erkenntniss, dass Alkoholradicale an Stelle des Sauerstoffs, Chlors etc. in unorganische Verbindungen eintreten können, und dass z. B. die Kakodylsäure, welche man früher mit der arsenigen Säure verglich, auf die Zusammensetzung der Arsensäure bezogen werden muss, sofern zwei der fünf Sauerstoffatome der letzteren durch zwei Atome Methyl substituirt sind, hat zu der Vorstellung geführt, dass auch in der Kohlensäure ähnliche Substitutionen möglich seien, welche Idee durch Wanklyn's Entdeckung der directen Erzeugung von Essigsäure und Propionsäure aus Kohlensäure die vollste Bestätigung erhielt.

Damit ist über die Constitution der Essigsäure wieder ein ganz neues Licht verbreitet, ohne dass dadurch die Richtigkeit der bisherigen Betrachtungsweise im Geringsten beeinträchtigt wird.

Man sieht nun, welche Functionen die 2 At. Kohlenstoff, die 2 At. Sauerstoff und das Methylatom in der Essigsäure haben. Die ersten beiden: $C_2 O_2$ bilden das Radical, welches die Essigsäure und Kohlensäure gemein haben, und das Methyl der Essigsäure nimmt die Stelle eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure ein, ohne übrigens durchaus dessen Functionen zu übernehmen, wie schon die verschiedene Basicität beider Säuren ausweist, welche überall von der Anzahl der extraradicalen Sauerstoffatome abhängt.

Durch Erwägungen ähnlicher Art ist man weiter zu der Erkenntniss gelangt, dass auch im Aethyl und den kohlenstoffreicheren Alkoholradicalen nicht alle Kohlenstoffatome gleichwerthig sind, sondern dass ihre Verbindungen in ähnlicher Weise, wie die fetten Säuren, von der Kohlensäure deriviren, nämlich zwei weitere Sauerstoffatome der letzteren durch je zwei Wasserstoffatome vertreten enthalten.

Die Bedeutung dieser Forschungen, welche die eigentliche Philosophie der Chemie bilden, wird gegenwärtig noch vielfach verkannt, und die Frage nach den näheren Bestandtheilen und deren Functionen in den chemischen Verbindungen mit dem Suchen nach der Erkenntniss der räumlichen Lagerung der Atome verwechselt. Die chemische Wissenschaft wird jetzt nicht mehr erheblich gefördert, wenn man sich darauf beschränkt, die chemischen Verbindungen rein

schematisch in die drei Rubriken: Wasserstoff, Wasser und Ammoniak einzureihen, und sich damit begnügt, die Erkenntniss gewonnen zu haben, dass zusammengesetzte Radicale die Stelle der einzelnen Wasserstoffatome in jenen drei Typen einnehmen; die Chemie hat die höhere Aufgabe, zu erforschen, welche die näheren Bestandtheile dieser Radicale sind. Diese Frage lässt aber, wie schon Kopp[1]) bemerkt, jene Typentheorie offen.

Um zur Erkenntniss der näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen zu gelangen, sind vor Allem immer möglichst vielfältige Erfahrungen theils über ihre Bildungsweisen, theils über ihre Zersetzungen zu sammeln, und nachdem man sich hieraus eine bestimmte Ansicht gebildet hat, ist mit Umsicht zu prüfen, ob diese Vorstellung in allen Consequenzen sich bewährt, und ob sie auch auf verwandte ähnliche Fälle anwendbar ist. Für die Richtigkeit der Annahme, dass Methyl ein constituirender Bestandtheil der Essigsäure sei, hatte die Bildung der letzteren aus Cyanmethyl und selbst die Abscheidung des Methyls bei der Elektrolyse des essigsauren Kalis allein nicht ausreichende Beweiskraft; es galt zu prüfen, ob die hieraus als nothwendige Consequenz sich weiter ableitende Hypothese hinreichenden Halt habe, dass auch die übrigen fetten und die analogen aromatischen Säuren dem Methyl ähnliche Radicale besitzen, und ob das gesammte chemische Verhalten der Essigsäure wie ihre verschiedenen Bildungsweisen damit gut in Einklang zu bringen seien. Die Untersuchung dieser Frage führte zu der weiteren Hypothese, dass auch Aldehyd, das Aceton, Grubengas, Kakodyloxyd etc., ja selbst der Alkohol und das ölbildende Gas Methyl enthalten.

Hätten sich diese Schlussfolgerungen als irrig erwiesen, so würde damit auch die Annahme der Präexistenz des Methyls in der Essigsäure eben so sehr an Wahrscheinlichkeit verloren haben, wie sie gerade dadurch die Hauptstütze erhalten hat, dass jene Consequenzen der Reihe nach volle Bestätigung fanden.

Welche Rolle die einzelnen Bestandtheile der organischen chemischen Verbindungen in denselben spielen, und welchen relativen Werth sie einander gegenüber haben, lässt sich übrigens nicht immer bloss aus dem chemischen Verhalten und ihren Bildungsweisen erkennen; es bedarf dazu ausserdem noch der sorgfältigen Vergleichung mit den einfacher constituirten unorganischen Verbindungen, als deren Abkömmlinge sie aufzufassen sind. Dass, um dies durch ein Beispiel zu erläutern, die beiden Chloratome in dem Chlorid der Chlorpropionsäure, $C_6 H_4 O_2 Cl_2$, nicht gleichwerthig sind, giebt allein schon das Verhalten gegen Wasser kund. Aus seinem übrigen Verhalten, und namentlich aus seiner Beziehung zur Propionsäure, geht weiter unzweideutig hervor, dass das eine Chloratom im Radical steckt, wie die rationelle Formel $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}(C_2 O_2) Cl$ ausdrücken mag. In welcher Beziehung aber das gechlorte Aethyl zu den übrigen Bestandtheilen jener Verbindung steht, und welche Rolle dasselbe darin spielt, lernt man allein durch den Vergleich mit der Zusammensetzungsweise der unorganischen Verbindungen (der Kohlensäure oder dem Chlorid der Kohlen-

[1]) Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie, im ersten Band von Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, S. 853.

säure), mit denen dasselbe analoge Zusammensetzung hat, und wovon es in letzter Linie abstammt.

Wie man schon früher bei den organischen Basen erst durch die Vergleichung mit dem Ammoniak, wo die Verhältnisse wegen der Gleichwerthigkeit seiner drei Wasserstoffatome einfach sind, zu einer richtigen Anschauung ihrer Zusammensetzung gelangte, so ist nachher in gleicher Weise der constitutionelle Zusammenhang der Alkohole, Aldehyde, Acetone, der zugehörenden Säuren etc. nebst ihren mannigfachen Abkömmlingen dadurch klar geworden, dass man angefangen hat, sie als mittelbare und unmittelbare Abkömmlinge der Kohlensäure aufzufassen. Ein Gleiches gilt von den Derivaten des Kohlenoxyds, der Schwefelsäure, schwefligen Säure, den organischen Arsen- und Antimonverbindungen u. a. m., deren chemische Constitution auch nur durch stricte Vergleichung mit deren unorganischen Prototypen in allen Details zu entziffern sein wird. — Ueber den Zusammenhang zwischen der rationellen Zusammensetzung der Körper und ihren physikalischen wie chemischen Eigenschaften s. d. Art. Atomvolum, Sieden, Wärme, Zusammensetzung[1]. *H. K.*

Contactwirkungen nennt Mitscherlich die Erscheinungen, welche Berzelius als katalytische bezeichnet (s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 313).

Convallamaretin s. unter Convallamarin.

Convallamarin, Maiblumenbitter. Ein in der *Convallaria majalis* enthaltener Bitterstoff. Zu seiner Darstellung benutzt Walz die Mutterlauge, aus welcher sich das Convallarin (s. d. Art.) abgeschieden hat; die Mutterlauge wird zuerst mit Wasser behandelt, filtrirt, mit Thierkohle digerirt und das Filtrat dann mit Gerbsäure gefällt, worauf die Gerbsäure durch Behandeln mit Bleioxyd abgeschieden wird.

Das Convallamarin, $C_{46}H_{44}O_{24}$, ist ein weisses Pulver von bitterem hintennach süsslichem und eigenthümlichem Geschmack, es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Zucker, Wasser und Convallamaretin, $C_{40}H_{36}O_{16}$, das sich in krystallinischen Flittern ausscheidet, beim Kochen aber zu einer harzartigen Masse zusammenbackt, beim Erhitzen für sich schmilzt, bei der trockenen Destillation sich zersetzt.

Salpetersäure färbt das Convallamarin gelb, Schwefelsäurehydrat violett, auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe.

Die Alkalien zersetzen es unter Bildung von Convallamaretin. *Fe.*

Convallaretin s. unter Convallarin.

Convallaria, *C. majalis*. Die Blumen von *Convallaria majalis* geben, nach Herberger, bei der Destillation mit Wasser eine geringe Menge eines flüchtigen krystallinischen camphorartigen, sehr stark riechenden Körpers und einen Bitterstoff. Walz hat aus der Pflanze

[1]) Bödecker, Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Dichtigkeit der Gase. Göttingen 1857; bei festen und liquiden Stoffen, Leipzig 1860; Tschermack, Zusammenhang zwischen Constitution und Volum von flüssigen Verbindungen, Wien. Akad. Ber. Bd. XXXV.

zwei Körper dargestellt, die er Convallarin und Convallamarin nannte (s. d. Art.)

In dem Kraut und den Stengeln von *C. multiflora* ist, nach Walz, neben den gewöhnlichen Pflanzenstoffen Asparagin, Stärkmehl, Zucker, Citronsäure, Aepfelsäure und ein krystallisirbarer Körper von kratzendem Geschmack enthalten. *Fe.*

Convallarin. Ein in der Pflanze von *Convallaria majalis* enthaltener Stoff. Die während oder nach der Blüthezeit mit der Wurzel gesammelte Pflanze wird nach dem Trocknen und Pulvern mit Alkohol von 0,84 ausgezogen, die Tinctur mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt; aus der von dem Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Abdampfen Krystalle von Convallarin aus, die mit Aether abgewaschen und so rein erhalten werden.

Das Convallarin, nach Walz $C_{34}H_{31}O_{11}$ [1]), krystallisirt in geraden rectangulären Säulen, es ist wenig in Wasser löslich, ertheilt ihm aber einen kratzenden Geschmack und die Eigenschaft, beim Schütteln stark zu schäumen. Das Convallarin ist leicht löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren soll es Zucker und das in Aether lösliche Convallaretin, $C_{28}H_{26}O_6$, geben, es ist eine gelblich weisse krystallinische Masse von schwachem harzartigen Geschmack. *Fe.*

Convolvulin. Jalappin von Buchner und Herberger [2]), Rhodeoretin von Kayser. Ein in der Jalappenwurzel neben dem homologen Jalappin enthaltenes Harz, welches mit concentrirter Schwefelsäure sich roth färbt, daher Rhodeoretin genannt; da aber das zweite Harz der Jalappenwurzel, das Jalappin, dieselbe Färbung zeigt, so nennt Mayer es Convolvulin; die Formel ist $C_{62}H_{50}O_{32}$ (früher nahm Mayer sie zu $C_{72}H_{60}O_{36} + HO$, Kayser zu $C_{42}H_{35}O_{20}$, Laurent zu $C_{48}H_{40}O_{24}$ an); es ist ein Glucosid, welches bei der Zersetzung Convolvulinol und Zucker giebt (s. S. 194).

Das Convolvulin wird aus dem Jalappenharz durch Ausziehen mit heissem Aether, Auflösen des nicht gelösten Theils in Alkohol und Fällen mit Aether dargestellt; durch wiederholtes Auflösen und Fällen wird es rein erhalten.

Das reine Convolvulin ist ein farbloses durchsichtiges Harz, zerrieben ist es ein weisses Pulver wie Gummi arabicum, es ist geruch- und geschmacklos, ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether, die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer; das Harz schmilzt im feuchten Zustande schon unter 100° C., ganz trocken wird es bei 141° C. weich, schmilzt bei 150° C. zu einer hellgelben durchsichtigen Flüssigkeit; über 155° C. fängt es an sich zu zersetzen. An der Luft auf Platinblech erhitzt verbrennt es mit russender Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen dem Caramel ähnlichen Geruchs.

Das Convolvulin löst sich in wässerigen Alkalien, wenn es fein vertheilt ist, schon in der Kälte, leichter in der Wärme, indem es in Convolvulinsäure (s. d. S. 195) übergeht.

---

[1]) Neues Jahrb. d. Pharm. 1858, Bd. X, S. 145. — [2]) Buchner u. Herberger, Buchn. Repertor. Bd. XXVIII, S. 203. — Kayser, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 81. — Mayer, Ebendas. Bd. LXXXIII, S. 123; Bd. XCV, S. 161.

Das Convolvulin löst sich auch in Essigsäure. Sehr verdünnte Salpetersäure löst es langsam in der Kälte, leichter beim Erwärmen, aber dann unter Zersetzung. Stärkere Salpetersäure zersetzt das Harz sogleich unter Entwickelung von salpetriger Säure und Bildung von Oxalsäure und Ipomsäure, welche der Sebacylsäure ($C_{20} H_{18} O_8$) isomer ist.

Salzsäuregas zersetzt das Convolvulin in Alkohol gelöst unter Spaltung in Convolvulinol und Zucker:

$$\underbrace{C_{62} H_{50} O_{32}}_{\text{Convolvulin}} + HO = \underbrace{C_{26} H_{25} O_7}_{\text{Convolvulinol.}} + 3\, C_{12} H_{12} O_{12}$$

Kalte verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf Convolvulin ein; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Zerreiben mit schön carminrother Farbe, welche Farbe nach einiger Zeit in Braun übergeht, und beim längeren Stehen scheidet sich ein braunschwarzer Körper ab. Durch diese Einwirkung von Schwefelsäure wird das Convolvulin zerlegt in Zucker und Convolvulinol.

Das Convolvulin ist der wirksame Bestandtheil des Jalappenharzes, es wirkt schon bei Dosen von einigen Granen als sehr energisches Purgativ. *Fe.*

Convolvulinol von Mayer, Rhodeoretinol von Kayser[1]). Der neben Zucker im Convolvulin enthaltene Paarling, von Kayser zuerst bemerkt, von Mayer untersucht. Formel, nach Mayer, $C_{26} H_{25} O_7$ (früher nach Mayer $C_{36} H_{34} O_{10}$, nach Kayser $C_{20} H_{23} O_8$).

Das Convolvulinol bildet sich bei Einwirkung von Säuren auf Convolvulin und Convolvulinsäure. Man versetzt eine alkoholische Lösung von Convolvulin mit Säure und erhitzt oder sättigt die Lösung mit Chlorwasserstoffgas; auf Zusatz von Wasser scheidet sich unreines Convolvulinol als ölartige Flüssigkeit ab, welche durch Lösen in Aether und Waschen mit Wasser rein erhalten wird.

Zweckmässig stellt man den Körper aus Convolvulinsäure dar, welche in concentrirter wässeriger Lösung mit $^1/_2$ Volumen rauchender Salzsäure vermischt einige Zeit stehen bleibt, nach mehreren Tagen hat sich das Convolvulinol abgeschieden. Oder man versetzt eine Lösung von 3 Thln. Convolvulinsäure in dem 10fachen Wasser mit 2 Thln. Schwefelsäure, die mit 20 Thln. Wasser verdünnt ist. Die Zersetzung ist nach einigen Tagen beendigt, schneller beim Erwärmen; Convolvulinol scheidet sich in ölartigen Tropfen als butterartige Masse ab oder in feinen Nadeln, während Zucker in Lösung bleibt. Das unreine Convolvulinol wird mit heissem Wasser abgewaschen und aus Alkohol oder Aether krystallisirt; beim langsamen Verdunsten bildet es dann undeutliche farblose aus mikroskopischen Nadeln bestehende Krystalle. Es ist geruchlos, hat einen scharfen bitterlichen Geschmack, es ist sehr wenig in reinem, etwas leichter in saurem Wasser löslich, geschmolzen in Wasser vertheilt, ertheilt es diesem einen eigenthümlichen dem des Johannisbrot ähnlichen Geruch, es löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether. Das Convolvulin erweicht zwischen den Fingern und fühlt sich fettig an; schmilzt bei 38,5° bis 39° C. zu einer gelben öligen Flüssigkeit, die flüssige Masse erstarrt wieder bei 36° C.; auf Platinblech

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 98; Bd. LXXXIII, S. 132; Bd. XCV, S. 164.

an der Luft erhitzt, scheint es sich grösstentheils ohne Zersetzung zu verflüchtigen, indem die Dämpfe einen stark zum Husten reizenden der Sebacylsäure ähnlichen Geruch verbreiten; es bleibt hierbei nur wenig Kohle zurück.

Convolvulinol wird von concentrirter Schwefelsäure erst gelblich, dann amaranthroth wie das Convolvulin; die Färbung des letzteren wird offenbar durch die vorangehende Bildung von Convolvulinol bedingt.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Convolvulinol zu Oxalsäure und Ipomsäure.

Das Convolvulinol verbindet sich mit Basen, aber, nach Mayer, nicht unverändert, sondern es geht dabei, nach ihm, in Convolvulinolsäure (Rhodeoretinolsäure) über; aus diesen Verbindungen abgeschieden ist die Säure $C_{26}H_{24}O_6$; sie enthält also 1 Aeq. Wasser weniger als das Convolvulinol, $C_{26}H_{25}O_7$.

Man erhält die Convolvulinolsäure auch aus dem Convolvulin und der Convolvulinsäure, wenn man diese nicht zu stark mit Natronhydrat und etwas Wasser vorsichtig erhitzt, so lange sich Wasserstoff entwickelt. Durch Lösen der geschmolzenen Masse in Wasser und Zersetzen mit Säure erhält man die Convolvulinolsäure, die durch Auflösen in Alkohol und Behandeln mit Thierkohle nöthigenfalls gereinigt wird.

Die Convolvulinolsäure hat fast die gleichen Eigenschaften wie das Convolvulinol, nur schmilzt sie bei 42⁰ C. und ist sauer.

Die convolvulinolsauren Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, die Salze der Erdalkalien sind schwieriger darin löslich; die Salze der meisten schweren Metalloxyde sind darin unlöslich.

Convolvulinolsaurer Baryt: $BaO . C_{26}H_{24}O_6$. Man erhält dieses Salz aus dem Convolvulinol, indem man dessen alkoholische Lösung zu Barytwasser setzt und einige Minuten kocht; beim Erkalten scheidet es sich in feinen farblosen sternförmig vereinigten Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Das Salz löst sich leichter in wässerigem Weingeist als in Wasser, es schmilzt ohne Wasser zu verlieren zu einer schwach gefärbten öligen Flüssigkeit.

Convolvulinolsaures Bleioxyd, $PbO . C_{26}H_{23}O_5$, bildet sich beim Fällen von convolvulinolsaurem Alkali mit essigsaurem Blei, es ist ein weisser voluminöser Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur zu einer harzartigen Masse austrocknet.

Convolvulinolsaures Kupferoxyd, $CuO . C_{26}H_{24}O_6$, erhält man durch Fällen von ganz neutralem Ammoniaksalz mit gelöstem essigsauren Kupferoxyd. Es ist ein blaugrünes amorphes Pulver, das bei 110⁰ C. zu einer dunkelgrünen beim Erkalten amorph erstarrenden Flüssigkeit schmilzt.

Convolvulinolsaures Silberoxyd ist ein weisser voluminöser sehr leicht veränderlicher Niederschlag, der unlöslich in Wasser und sehr wenig löslich in Alkohol ist. *Fe.*

Convolvulinolsäure von Mayer s. vorst. Art.

Convolvulinsäure[1]. Hydrorhodeoretin von Kayser, Rhodeoretinsäure von Mayer. Dieser Körper entsteht aus

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 90; Bd. LXXXIII, S. 126; Bd. XCV, S. 162.

13*

Convolvulin unter Einfluss von Basen durch Aufnahme der Elemente des Wassers, wie Kayser schon erkannte; dieser gab dem Hydrorhodeoretin die Formel $C_{42} H_{36} O_{21}$; Mayer nahm später dafür die Formel $2 HO . C_{72} H_{62} O_{38}$, betrachtete sie als eine zweibasische Säure; in neuester Zeit hält er sie für eine dreibasische Säure, $3 HO . C_{62} H_{50} O_{32}$, entstanden aus Convolvulin durch Aufnahme von 3 Aeq. Wasser; ein von Kayser dargestelltes Bleisalz ist, nach Mayer, $3 PbO . C_{62} H_{50} O_{32}$; die wasserfreie Säure hat in diesem Salz die Zusammensetzung des Convolvulins.

Die Convolvulinsäure ist ausführlich als Rhodeoretinsäure beschrieben (s. Bd. VI, S. 828). *Fe.*

Conydrin, Conhydrin[1]). Eine organische Base des Schierlings (*Conium maculatum*). Formel: $C_{16} H_{17} N O_2$. Von Wertheim (1856) entdeckt. Die rationelle Formel ist nicht bekannt; der empirischen Formel nach unterscheidet sich das Conydrin von Coniin ($C_{16} H_{15} N$) nur durch den Mehrgehalt von $H_2 O_2$ (daher der Name).

Diese Base ist in den Blüthen wie in den reifen Samen des Schierlings erhalten. Man zieht diese Theile mit heissem Schwefelsäure haltenden Wasser aus und unterwirft den mässig concentrirten Auszug nach Uebersättigung mit Kali- oder Kalkhydrat der raschen Destillation; das Destillat wird mit Schwefelsäure neutralisirt im Wasserbade zur stärksten Syrupsconsistenz abgedampft und der Rückstand mit sehr starkem Alkohol extrahirt, es bleibt hier Ammoniaksalz zurück, während Coniin- und Conydrinsalz sich lösen. Aus der Lösung wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand unter starker Abkühlung mit einem grossen Ueberschuss starker Kalilauge versetzt; die erkaltete Mischung wird wiederholt mit Aether geschüttelt, die Aetherlösung abdestillirt, und der Rückstand im Oelbad in einem Strom von Wasserstoffgas destillirt; zuerst geht mit etwas Aether und Wasser Conïn über; bei steigender Temperatur, um so eher je langsamer zuerst erwärmt wurde (bei 150° bis 210° C.), erfüllt sich der Hals der Retorte mit schönen farblosen prachtvoll irisirenden Krystallblättchen von Conydrin. Die mit Coniin verunreinigte Krystallkruste wird nun in einer Kältemischung abgekühlt, dann stark ausgepresst und endlich wiederholt aus Aether krystallisirt. 280 Kilogr. Schierlingsblüthen gaben 17 Grm. reine Krystalle.

Das Conydrin krystallisirt aus Aether in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen, die schwach nach Conïn riechen; es löst sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es schmilzt in gelinder Wärme und sublimirt schon unter 100°C. allmälig; in höherer Temperatur verflüchtigt es sich rasch und ohne Rückstand unter Verbreitung eines eigenthümlichen, dem des Coniin ähnlichen Geruchs.

Wird Conydrin mit 3 Thln. wasserfreier Phosphorsäure in einer mit Wasserstoff gefüllten zugeschmolzenen Röhre $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 200° C. erhitzt, so scheidet sich aus der geschmolzenen homogenen Masse

[1]) Bericht d. Wien. Akad. Bd. XXII, S. 113; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 328; Chem. Centralbl. 1857, S. 40; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 541.

beim Zusammenbringen mit Wasser und Kalilauge Coniin ab, hier entstanden durch Wasserentziehung:

$$\underbrace{C_{16}H_{17}NO_2}_{\text{Conydrin.}} + PO_5 = 2HO \cdot PO_5 + \underbrace{C_{16}H_{15}N}_{\text{Coniin.}}$$

Das Conydrin ist eine starke Base, sie zersetzt die Ammoniaksalze unter Abscheidung von Ammoniak; dagegen wird sie aus ihren Salzen durch Coniin abgeschieden.

Das chlorwasserstoffsaure Conydrin wird beim Abdampfen seiner Lösung nicht krystallisirt erhalten. Versetzt man die alkoholische Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich das Doppelsalz $C_{16}H_{17}NO_2 \cdot HCl \cdot PtCl_2$, beim langsamen Verdunsten in schönen hyacinthrothen rhombischen Krystallen aus, meist als rechtwinklige fettglänzende Tafeln mit mehrfachen Kantenzuschärfungen erscheinend, die durch Abwaschen mit Alkohol und Aether rein erhalten werden.

Das Conydrin steht in Giftigkeit dem Coniin bedeutend nach, obgleich es unverkennbar ähnliche Symptome hervorruft; 9 Milligr. Conydrin einem Grünling, und 0,3 Grm. dieser Base einem Kaninchen gegeben, bewirkten nur vorübergehende Intoxicationserscheinungen, während von dem aus dem Conydrin dargestellten Coniin 9 Milligr. einen Grünling in $2^1/_2$ Minuten, 0,3 Grm. ein Kaninchen in 2 Minuten tödteten. *Fe.*

Copahen, syn. Copaiven (s. unter Copaivabalsamöl).

Copahilen s. unter Copaivabalsamöl.

Copahuvinsäure, *Acide copahuvique*, syn. Copaivasäure.

Copaivabalsam s. Balsam copaivae Bd. II, 1, S. 634.

Copaivabalsamöl. *Essence de copahu.* Das im Copaivabalsam enthaltene flüchtige Oel, zu den Camphenen gehörend. Formel: $C_{20}H_{16}$. Der Copaivabalsam ist ein Gemenge dieses Oeles mit Harzen, das Verhältniss zwischen beiden ist sehr wechselnd; in 100 Thln. Balsam finden sich 30 bis 60, selbst bis 80 Proc. Oel (s. unter *Balsamum copaivae* Bd. II, 1, S. 636 u. 637).

Das Copaivaöl wird durch Destillation des Balsams mit Wasser dargestellt, es wird über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Um alles Oel zu erhalten, muss man den Balsam sechs- bis achtmal mit Wasser destilliren.

Nach Ader[1]) gelingt die Trennung auch auf die Art, dass man 100 Thle. Balsam mit eben so viel Alkohol von 0,836 specif. Gewicht schüttelt, dann $37^1/_2$ Thle. Natronlauge von 1,33 specif. Gewicht hinzufügt und endlich das Ganze mit 150 Thln. Wasser verdünnt. Das Oel sondert sich allmälig auf der Oberfläche ab.

Das reine Oel ist wasserhell oder gelblichgrün, dünnflüssig, riecht gewürzhaft, dem Balsam ähnlich, nach Ader's Methode erhalten, weniger angenehm, schmeckt scharf, anhaltend bitter. Das specif. Gewicht wird zu 0,881 bis 0,91 angegeben und steigt unter dem Einflusse der

[1]) Journ. de pharm. T. XV, p. 95; Brandes' Arch. Bd. XXX, S. 311; Trommsdorff's N. Journ. Bd. XX, 1, S. 184.

Luft bis 0,96, der Siedepunkt von 245° bis 260° C. Es dreht die Polarisationsebene nach links (— 34°, 18), dehnt sich von 0° bis 100° C. um 0,083132, von 100° bis 200° C. um 0,104034 aus. Es reagirt neutral. In einer Kälte von — 26° C. erstarrt es theilweise krystallinisch, durch längeres Kochen wird es braun und dickflüssig. Es bedarf 25 bis 30 Thle. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht oder $2^1/_2$ Thle. wasserfreien Alkohol zur Lösung (nach Stoltze ist es mit letzterem in jedem Verhältniss mischbar), mischt sich mit Schwefelkohlenstoff und alkoholfreiem Aether in allen Verhältnissen, kaum mit der Hälfte seines Gewichts von gewöhnlichem Aether. Mit Chlor färbt es sich im Sonnenlichte unter Erhitzung gelblich, dann blau, zuletzt grün, und scheidet weisse krystallinische Massen ab (Blanchet[1]). Jod löst sich darin bei allmäligem Zusatz mit braunschwarzer Farbe ohne Verpuffung, bei rascherem Zusatz findet Erhitzung und Aufschäumen statt und es bildet sich eine braune Masse. Schwefel und Phosphor werden in der Wärme darin aufgelöst und scheiden sich beim Erkalten zum Theil wieder ab. Schwache Salpetersäure bildet aus dem Copaivaöl ein gelbes, durch Wasser fällbares Harz in geringer Menge, mit Salpetersäure von 1,32 specif. Gewicht färbt es sich anfangs violett und verharzt dann, mit rauchender Salpetersäure findet Verpuffung statt, wobei ein braunes Harz zurückbleibt. Mit rauchender Schwefelsäure färbt es sich unter Erhitzung und Entwickelung von schwefliger Säure rothbraun, bei einem Ueberschuss der Säure bildet sich eine gepaarte Säure, die, nach Gerhardt[2]), mit der Terpentinschwefelsäure identisch ist. Das Copaivaöl löst Essigsäure und Blausäure, mischt sich mit weingeistiger Lösung von Benzoësäure und Bernsteinsäure, die nach dem Verdunsten des Alkohols in dem Oele gelöst bleiben. Auch mit Lösungen von Oxalsäure lässt es sich mischen, aber nicht mit denen von Citronsäure. Mit Kali- oder Natronlauge geschüttelt, giebt das Oel ein wenig Harz, das in der Lauge gelöst bleibt. Es absorbirt Ammoniakgas und wird dadurch milchweiss und dickflüssig. Bei der Destillation desselben mit Chlorkalk bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure Chloroform, mit Bromkalk entsteht Bromoform. Das Copaivaöl giebt, nach Soubeiran und Capitaine[3]), mit Salzsäuregas ähnliche Verbindungen wie das Terpentinöl. Beim Einleiten des trockenen Gases färbt es sich braun, beim Abkühlen scheidet sich eine Krystallmasse von salzsaurem Copaivaöl, salzsaurem Copahen oder Copaiven oder Copaivyl, $C_{20}H_{16} . 2HCl$, ab, die, nach Soubeiran und Capitaine, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird; oder, nach Blanchet, indem man sie zwischen Papier presst, dann in Aether löst, die Lösung mit Alkohol von 0,85 specif. Gewicht fällt und den Niederschlag mit Alkohol wäscht. Sie bildet alsdann dem chlorsauren Kali ähnliche kurze gerade rechtwinklige Säulen.

Dieser Körper ist geruchlos, schmeckt bitter gewürzhaft, schmilzt bei 77° C., entwickelt bei 140° bis 150° C. reichlich Salzsäuregas, kocht bei 185° C. und erstarrt wieder bei 54° C. Angezündet brennt er mit heller Flamme. In Wasser und kaltem Alkohol ist er unlöslich, in heissem Alkohol schwer, in Aether leicht löslich. Die weingeistige Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen ein dickes, nach Copaivabalsam

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VII, S. 156. — [2]) Compt. rend. T. XVII, p. 314. — [3]) Journ. de pharm. T. XXVI, p. 70.

riechendes Oel, welches unzersetztes salzsaures Copaivyl enthält. Nach Blanchet soll es beim Erhitzen mit Salpetersäure Stickgas entwickeln, in rauchender Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch ab; in höherer Temperatur tritt Entwickelung von Salzsäure ein. Die alkoholische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul gefällt; mit fein gepulvertem Schwefelblei erhitzt, giebt die salzsaure Verbindung ein unangenehm knoblauchähnlich riechendes Oel.

Die braune oder schwarze Flüssigkeit, aus welcher sich die Krystalle abgeschieden haben, enthält stets noch etwas von jenem gelöst und daneben das flüssige Chlorwasserstoff, Copaivaöl, oder Copahilen. Sie ist dickflüssig, riecht wie Castoreum, besitzt kein Rotationsvermögen, löst sich in Alkohol und Aether und brennt mit schwachem Geruch nach Salzsäure. Wasser zieht von letzterer etwas aus, beim Destilliren entwickeln sich salzsaure Dämpfe und ein farbloses Oel, eine Lösung des salzsauren Copaivyls, geht über.

Ein etwas verschiedenes Para-Copaivaöl[1]) wurde aus einem brasilianischen Copaivabalsam (82 Proc. desselben betragend) erhalten; es ist wasserhell, dickflüssig, von 0,90 bis 0,91 specif. Gewicht, polarisirt — 28°,55, wird beim Kochen erst dickflüssig und verkohlt zuletzt; es löst sich schwer in absolutem, sehr wenig in gewöhnlichem Weingeist, ist in jedem Verhältniss mit Aether mischbar. Salpetersäure löst das Harz, es bildet sich durch Wasser fällbares gelbes Harz, und ein in Wasser, Alkohol, Aether und Steinöl leicht löslicher Körper von saurer Reaction und bitterem Geschmack. *Wp.*

Copaivaharze[2]). Der Copaivabalsam enthält ausser dem Oel (s. d.) mehrere Harze, welche nach dem Verdampfen des Oels zurückbleiben; diese Harzmasse ist nun ein Gemenge verschiedener Harze; überdies sind bei verschiedenen Sorten Balsam zuweilen eigenthümliche Harze bemerkt.

Das aus dem gewöhnlichen Copaivabalsam gewonnene Harz lässt sich in ein krystallisirbares Harz, Copaivasäure, αHarz von Berzelius, und ein unkrystallisirbares βHarz (nur ein oder wenige Procente ausmachend) trennen. Letzteres bleibt beim Behandeln der Harzmasse mit kaltem Steinöl als eine braune schmierige in absolutem Alkohol oder Aether leicht lösliche Masse zurück.

Copaivasäure.

Copahuvinsäure, αHarz von Berzelius (*Acide copahuvique*). Das krystallisirbare Harz des Copaivabalsams ist namentlich von Rose, Hess u. A. untersucht; Formel: $C_{40}H_{30}O_4$. Nach Procter schwankt seine Menge im Copaivabalsam zwischen 20 und über 66 Proc., nach ihm bedingt diese Säure die Erhärtung des Copaivabalsams durch Magnesia, die aber nur stattfindet, wenn der Balsam wenigstens 50 Proc. davon enthält. Nach Schweizer erhält man diese Säure, wenn man

[1]) Soubeiran et Capitaine. Journ. de pharm. T. XXVI, p. 70. — Posselt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 67.

[2]) Schweiger, Pogg. Annal. Bd. XVII, S. 784; Bd. XXI, S. 172. — Rose, Ebendas. Bd. XXXIII, S. 33; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII, S. 177; Bd. XL, S. 310. — Hess, Ebendas. Bd. XXIX. S. 140. — Fehling, Ebendas. Bd. XL, S. 110. — Posselt, Ebendas. Bd. LXIX, S. 67.

die Harzmasse des Copaivabalsams in wässerigem Ammoniak löst; beim freiwilligen Verdunsten an einem kühlen Orte scheiden sich Krystalle ab, die durch Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden.

Oder man behandelt die Harzmasse mit kaltem Steinöl, lässt die Lösung verdunsten und löst den Rückstand in Alkohol, wo bei freiwilligem Verdunsten das reine Harz krystallisirt.

Oder man löst die ganze Harzmasse in Alkohol, beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich dann das krystallisirte Harz ab.

Die Copaivasäure bildet farblose rhombische Krystalle, sie ist in starkem Alkohol löslich und scheidet sich aus einer heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in Krystallen ab; sie löst sich auch leicht in Aether, wie in flüchtigen und fetten Oelen, und in Schwefelkohlenstoff. Durch Erhitzen wird sie zersetzt.

Die Copaivasäure röthet in alkoholischer Lösung Lackmus, sie löst sich in wässerigen Alkalien auf und in Ammoniak; die alkoholische Lösung des Harzes lässt sich mit alkoholischer so wie mit concentrirter wässeriger Kalilauge mischen; bei Zusatz von mehr Wasser entsteht aber ein Niederschlag.

Copaivasaures Bleioxyd, $PbO . C_{40}H_{29}O_3$, wird durch Fällen von Harz mit essigsaurem Blei, beide in Weingeist gelöst, als ein weisser schmelzbarer wenig krystallinischer Niederschlag erhalten.

Copaivasaurer Kalk: $CaO . C_{40}H_{29}O_3$. Aus einer weingeistigen Lösung von Chlorcalcium scheidet sich nach Zumischen der mit etwas Ammoniak versetzten Harzlösung auf Zusatz von Wasser das Salz als weisser Niederschlag ab.

Copaivasaures Silberoxyd: $AgO . C_{40}H_{29}O_3$. Wird die Harzlösung mit weingeistiger salpetersaurer Silberlösung gemengt mit ein wenig Ammoniak versetzt, so scheidet sich ein weisses krystallinisches Silbersalz ab; es ist wenig in Alkohol, leicht in Ammoniak löslich, ist leicht schmelzbar und bräunt sich am Licht.

Oxycopaivasäure.

Ein krystallisirbares Copaivaharz aus Copaivabalsam von Para. Formel: $C_{40}H_{28}O_6$ oder $HO . C_{40}H_{27}O_5$. Von Fehling in dem Bodensatz gefunden, der sich in einem trüben Copaivabalsam gebildet hatte. Durch Lösen in Alkohol und langsames Verdunsten wird das Harz in farblosen regelmässigen Krystallen erhalten, deren Grundform eine rhombische Säule mit Abstumpfung der spitzen Ecken ist. Das Harz wird beim Reiben stark elektrisch, es löst sich leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol; es schmilzt gegen 120° C. Wenn man die Lösung des Harzes in Aether und Alkohol unter Umrühren in einer flachen Schale rasch verdunsten lässt, so scheidet sich unter nicht näher ermittelten Umständen zuweilen ein wasserhaltendes Harz, $C_{40}H_{28}O_6 + 2HO$, als amorphes Pulver ab, es hat die gleiche Zusammensetzung wie die Oxysylvinsäure von Hess, ist aber von dieser verschieden. Dieses wasserhaltende Harz erweicht schon in kochendem Wasser; es giebt übrigens mit den Basen dieselben Salze wie das wasserfreie Harz.

Mit Salpetersäure erwärmt, giebt die Harzsäure unter Entwickelung von Kohlensäure und salpetriger Säure zwei Producte, ein Harz und eine Säure. Das Harz ist vielleicht $C_{36}H_{20}NO_{16}$, hellgelb, von starkem aber unangenehm bitterm Geschmack, es verbindet sich mit Basen.

Die Säure ist stickstofffrei, bräunlich, an der Luft zerfliessend, in Wasser und Alkohol leicht löslich, sie zersetzt leicht die kohlensauren Salze, bildet mit den Alkalien lösliche, mit Baryt ein schwerer lösliches Salz, die Blei-, Quecksilber- und Silbersalze sind nicht löslich in Wasser, das Bleisalz hat die Zusammensetzung $4\,PbO\,.\,C_{30}\,H_{18}\,O_{14}$ (?).

Wird die Oxycopaivasäure mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, so bleibt eine pechartige Masse zurück, aus der Alkohol einen Theil löst, während ein humusartiger Körper zurückbleibt von der Formel $C_{12}\,H_6\,O_4$.

Die Oxycopaivasäure hat in alkoholischer Lösung eine saure Reaction, sie bildet mit den Alkalien in Wasser lösliche Salze, die ammoniakalische Lösung verliert beim Verdampfen alles Ammoniak.

Oxycopaivasaures Bleioxyd: $PbO\,.\,C_{40}\,H_{27}\,O_5$. Wird durch Fällen der alkoholischen Lösung des Harzes nach Zusatz von wenig Ammoniak mit weingeistiger Lösung von essigsaurem Blei als ein weisser Niederschlag erhalten.

Oxycopaivasaures Silberoxyd, $AgO\,.\,C_{40}\,H_{27}\,O_5$, fällt aus der Lösung der Säure in wässerigem Ammoniak nach Zusatz von überschüssigem salpetersauren Silber als weisser amorpher Niederschlag.

Saures Copaivaharz

fanden Martin und Vigne[1]) noch in einem krystallinischen Absatz von Copaivabalsam, der sich in heissem Alkohol löste, beim Erkalten der sauren Lösung aber grösstentheils wieder abschied. Eine nähere Untersuchung fehlt; es ist daher nicht zu entscheiden, ob dieses Harz mit einer der beiden oben beschriebenen Harzsäuren übereinstimmt oder nicht.

Aus klarem Balsam stellten Martin und Vigne noch ein von dem krystallinischen verschiedenes Harz dar.

Indifferente Copaivaharze.

Ob das βHarz hierher gehört ist zweifelhaft, insofern es sich in Alkalien lösen soll.

Posselt fand in einem sehr dünnflüssigen Copaivabalsam von eigenthümlicher Beschaffenheit neben dem Paracopaivaöl (s. S. 199) zwei indifferente amorphe Harze, von denen das erste (60,3 Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff, 31,4 Sauerstoff) in schwachem kochenden Alkohol löslich ist; das zweite (82,0 Kohlenstoff, 10,5 Wasserstoff, 7,5 Sauerstoff) ist schwer löslich in kochendem absoluten Alkohol, scheidet sich beim Erkalten grösstentheils ab; in verdünntem Alkohol ist es nicht löslich. Keines der beiden Harze geht mit Alkalien Verbindungen ein.

Fe.

Copaivaöl s. Copaivabalsamöl.

Copaivasäure heisst das saure Copaivaharz (s. d. S. 199).

Copaiven, das in der krystallisirten Chlorwasserstoffverbindung des Copaivaöls enthaltene Camphen (s. S. 198).

Copaivilen, das durch Zersetzung des Chlorwasserstoff-Copaiven darzustellende Camphen, für sich noch nicht dargestellt.

---

[1]) Journ. de pharm. 1842, p. 52.

Copaivyl, syn. Copaiven.

Copal, *Copalli*, wird ein hartes sprödes hellgelbes Harz genannt, welches freiwillig aus verschiedenen Bäumen der Familie der Terebinthaceen und Cassieen ausfliesst. Man unterscheidet im Handel besonders drei Sorten: 1. den brasilianischen und westindischen Copal, welcher nach v. Martius von *Hymenaea Courbaril*, Familie der Cassieen stammt; 2. den afrikanischen und ostindischen Copal, der von *Hymenaea verrucosa* nach Perrodot stammt und besonders auf Madagascar gesammelt wird. Nach älteren Angaben stammt der ostindische Copal von *Elaeocarpus copaliferus*; 3. der nordamerikanische Copal, der aus *Rhus copallina*, Familie der Terebinthaceen ausfliesst. Eine vierte Sorte findet sich häufig dem indischen Copal beigemengt und kommt bisweilen rein aus Brasilien (Marchand); sie wird weicher oder falscher Copal genannt. In Bucarmanga, Provinz Soccoro in Neugranada, findet sich in dem goldhaltigen Alluvium ein Harz [1]), welches identisch mit dem im Thon bei Highgate bei London gefundenen sogenannten fossilem Copal oder Copalin (s. d. S. 205) zu sein scheint.

Der Copal kommt gewöhnlich in flachen, aussen rauhen Stücken von verschiedener Form und Grösse vor. Je nach seinem Ursprunge stimmen die physikalischen Eigenschaften nicht vollkommen überein, im Allgemeinen aber sind die Stücke auswendig meist unklar, im Innern klar, fast farblos, gelblich bis gelbbraun, nicht selten Insecten und Pflanzentheile einschliessend, auch trübe nur durchscheinende Stücke kommen vor. Das Harz ist hart, zeigt einen sehr glänzenden muschlig splittrigen Bruch, pulvert sich leicht und backt selbst beim Kauen nicht zusammen, bei 50⁰ C. wird er etwas weich. Das specifische Gewicht variirt je nach dem Ursprung, vielleicht auch je nach dem Alter, zwischen 1,045 und 1,139. Das Verhalten des Copals zu den Lösungsmitteln wird sehr verschieden gefunden, zum Theil nach dem verschiedenen Ursprung, indem der amerikanische stets weit weniger löslich in Alkohol, Terpentin- und Rosmarinöl ist, als der ostindische und afrikanische. Aber der Copal nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, namentlich wenn er im feingepulverten Zustande in dünner Lage in der mässigen Wärme eines Trockenschrankes der Lufteinwirkung längere Zeit ausgesetzt bleibt, wodurch er in Alkohol und Terpentinöl löslicher wird. Ebenso vermehrt sich seine Löslichkeit durch Schmelzen bei möglichst niedriger Temperatur, doch ist der amerikanische stets schwieriger zu schmelzen, färbt sich dabei dunkeler und bleibt doch bisweilen so schwer löslich, dass er zu Firnissen ganz unbrauchbar ist. Im natürlichen Zustande ist der Copal im wasserfreien Zustande sehr unbedeutend löslich, schwillt aber beim Kochen zu einer zähen elastischen Substanz auf. Die Vorschrift, den zerstossenen Copal in einem Beutel in den Dämpfen von siedendem Alkohol aufzuhängen, wo er allmälig zergeht, und in die darunter siedende Flüssigkeit tropft, in der er gelöst bleibt, glückt bisweilen; es soll förderlich sein, wenn etwas Camphor in dem Alkohol gelöst wurde; von manchen Copalsorten lösen sich aber auch auf diese Art nur Spuren. Nach Unverdorben [2]),

[1]) Boussingault, Annal. de chim. et de phys. [3.] T, IV, p. 507; Löwig, Chem. d. org. Verb. Bd. II, S. 1127. 2. Aufl. Braunschweig 1846.

[2]) Schweigger's Journ. Bd. XXIX, S. 460.

Filhol[1]) und Derozier aber oxydiren sich die im Copal enthaltenen schwer löslichen Harze beim Aussetzen von feingeschlämmtem Copalpulver durch Einwirkung der Luft bei gelinder Wärme binnen etwa Monatsfrist der Art, dass derselbe völlig löslich in Alkohol wird.

Nach Unverdorben soll man 1 Thl. Copal mit $1\frac{1}{2}$ Thln. absoluten Alkohol 24 Stunden digeriren. Er löse sich dann auf, weil der unlösliche Theil in einer sehr concentrirten Lösung des löslichen Theiles gelöst werde. Es müssen andere besondere Umstände hierzu erforderlich sein, da in vielfach abgeänderten Versuchen dies Resultat nicht wieder erlangt werden konnte. In reinem Aether schwillt der Copal zu einer durchsichtigen Gallerte auf und wird zu einer syrupähnlichen Masse. Erhitzt man diese zum beginnenden Sieden und fügt nach und nach kleine Mengen erhitzten Alhohols von 0,82 specif. Gewicht hinzu, so erhält man eine klare Lösung; fügt man aber den Alkohol kalt oder auf einmal hinzu, so gerinnt die Masse und löst sich nicht mehr auf. Steinöl soll 1 Proc. unveränderten Copal, Terpentinöl etwas mehr davon lösen. 2 Thle. des Copals sollen mit 1 Thl. Terpentinöl zu einer flüsigen Masse werden, durch mehr Terpentinöl aber wieder coaguliren. Der im gepulverten Zustand oxydirte oder noch besser der vorsichtig geschmolzene Copal dagegen löst sich, wie in Alkohol, weit leichter in den ätherischen Oelen. Sehr gut gelingt die Lösung, wenn man den in erbsengrosse Stücke zerschlagenen Copal in einer dünnwandigen Glasflasche bei möglichst niedriger Temperatur über freiem Feuer schmilzt und der geschmolzenen Masse in kleinen Antheilen allmälig bis zu 100° C. erhitztes Terpentinöl zufügt. Giesst man das Terpentinöl auf einmal zu, so pflegt die Masse zu coaguliren und ist dann nicht mehr in Lösung zu bringen. Schwefelkohlenstoff löst den Copal nur theilweise, Kautschuköl aber selbst ohne Anwendung von Wärme leicht auf.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen den Copal, aber bei schwacher Erwärmung wirken dieselben schon zersetzend ein.

Kaustische alkalische Lösungen nehmen namentlich in der Wärme den Copal leicht auf und es entwickelt sich dabei ein aromatischer eigenthümlicher Geruch. Digerirt man mit kaustischer Kalilauge das Harz, so erweicht es alsbald zu einer klaren Masse, die sich in Fäden ziehen lässt, und löst sich dann klar in der Flüssigkeit auf. Beim Erkalten wird die Lösung unklar und gerinnt. Die geronnene Masse presst eine geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit aus, diese enthält ein Harz, welches verschieden ist von dem, welches die geronnene Masse bildet. Ersteres, durch Säure von dem Kali getrennt, backt bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, letzteres selbst nicht bei 40° C. Die gelatinirte Masse mit mehr Wasser verdünnt giebt eine nicht filtrirbare Milch. Alkohol und Wasser lösen den Abdampfungsrückstand, der eine gelbliche durchsichtige Masse bildet, leicht auf, die Lösung schmeckt nicht alkalisch, aber bitter und aromatisch.

Starke Ammoniaklösung auf zerstossenen Copal gegossen, macht diesen bei Digestion zu einer gallertartigen Masse aufschwellen, welche mit viel Wasser verdünnt, eine trüb bleibende Milch giebt. Beim Verdampfen entsteht, ehe alles Wasser entwichen ist, eine weisse zähe elastische fadenziehende Masse, bei 40° bis 60° C. wird dieselbe durch-

---

[1]) Journ. d. Pharm. 1842, [3.] Bd. I, S. 301 u. 507; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 252; Berzel. Jahresber. Bd. XXIII, S. 459.

sichtig und gelblich, an der Luft hart und spröde und ist in Alkohol nur wenig löslich. Die mit Ammoniak erhaltene Gelatine aber ist in Alkohol leicht löslich zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche, auf kalte Flächen gestrichen, einen weissen kreideähnlichen Ueberzug hinterlässt, der, bis 40° C. erwärmt, eine durchsichtige farblose Decke bildet. Dieselbe ist aber minder hart als der Rückstand der Lösung von Copal in blossem Alkohol (Berzelius). Nach Filhol liefert indischer Copal bei dieser Behandlung mit Ammoniak keine Gallerte und wird erst bei Zusatz von Alkohol gelatinös.

Copal-Kali mit Salmiaklösung versetzt, giebt einen weissen flockigen Niederschlag von Copal-Ammoniak, der aber in Alkohol, auch in mit Ammoniak gesättigten Alkohol kaum etwas löslich ist. Mit den Salzen der alkalischen und eigentlichen Erden und der Oxyde der schweren Metalle versetzt, bildet das Copal-Kali Niederschläge, die meisten sind weiss oder gelblich, die Kupferoxydverbindung ist grün, etwas löslich in Aether, die Verbindung mit Kobaltoxyd ist rosenroth, nach dem Trocknen violett, die mit Eisenoxyd rostgelb.

Kohlensaures Kali macht den Copal erweichen, ohne ihn aufzulösen.

Gay-Lussac und Thénard[1]) haben zuerst den Copal analysirt, später hat Filhol (l. c.) gezeigt, dass der ostindische im natürlichen Zustande 79,7 bis 80,6 Kohlenstoff auf 9,9 bis 10,7 Wasserstoff enthält und dass der von Calcutta, einen Monat lang der Luft in einem Trockenofen ausgesetzt, so viel Sauerstoff aufgenommen hatte, dass nur noch 77 Proc. Kohlenstoff und 10 Proc. Wasserstoff darin gefunden wurden. Eine andere Sorte von indischem Copal enthielt sogar nach derselben Behandlung nur noch 71,4 Kohlenstoff, 9,2 Wasserstoff und 19,5 Sauerstoff.

J. J. Schibler[2]) fand im Manillacopal 79,34 Proc. Kohlenstoff, 10,27 Wasserstoff, im afrikanischen 79,62 Proc. Kohlenstoff und 10,32 Wasserstoff.

Unverdorben hat den afrikanischen Copal durch Erschöpfen des Copals mit 67procentigem Alkohol, Ausziehen des Rückstandes mit absoluten Alkohol, Behandeln des Rückstandes mit einer Lösung von Kali in 77procentigem Weingeist, und Ausziehen der zurückgebliebenen Verbindung von Harz und Kali mit 25procentigem Alkohol in fünf verschiedene Harze zerlegt. Nach einem ähnlichen Verfahren, wie Unverdorben, schied Filhol ebenfalls fünf verschiedene Harze aus dem indischen Copal. Er fand, dass mehrere von diesen Harzen bei der Oxydation in einander übergehen, so dass sie als verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals zu betrachten sind.

Die Analyse gab für das

Alphaharz	76,76	bis	76,94	Kohlenstoff,	10,12	bis	10,24 Wasserstoff,
Betaharz	76,04	„	76,85	„	10,03	„	10,08 „
Gammaharz	80,53	„	80,70	„	10,43	„	10,66 „
Epsilonharz	81,16	„	81,68	„	10,54	„	10,43 „

Das Deltaharz hat er nicht analysirt. Für das Alphaharz berechnete er aus der Bleiverbindung die Formel $C_{40}H_{31}O_5$: der Zusammen-

---

[1]) Annal. de chim. T. LXXIV p. 47; Trommsd. Journ. Bd. XXIX, 2, S. 290.

[2]) Progr. d. Aargauschen Kantonschule, April 1859, in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 338.

setzung des Epsilonharzes entspricht die Formel $C_{48}H_{31}O_5$, besser $C_{40}H_{30}O_3$.

Das Alphaharz unterscheidet sich von dem Betaharz darin, dass seine Verbindung mit Kupferoxyd grünblau, unlöslich in Alkohol und löslich in Aether ist, während die des letzteren rein grün, und selbst in schwächerem Alkohol und auch in Aether löslich ist.

Die obige Analyse des der Luft ausgesetzten Calcutta-Copals beweist, dass dieser ganz in Alpha- und Betaharz übergegangen war. Die Analyse der zweiten Sorte aber würde, wenn fehlerfrei, zeigen, dass kein Copal analysirt wurde, da alle Copalharze kohlenstoffreicher gefunden wurden. Filhol's Analysen stimmen nicht sehr gut mit den von ihm daraus abgeleiteten Formeln.

Filhol fand in sogenannt weichem Copal (*Copal tendre*) 85,3 Kohlenstoff, 11,5 Wasserstoff, und berechnete daraus die Formel $C_{40}H_{31}O$. Dies Harz schmolz bei 100° C., löste sich wenig in wasserfreiem Alkohol, aber leicht selbst in kaltem Terpentinöl. (Ist dies nicht etwa Dammarharz gewesen?)

Durch Erhitzen verändert sich der Copal, er giebt Wasser und ein ätherisches Oel ab, aber keine Bernsteinsäure. Nach Schibler (l. c.) erhält man in dem Wasser, welches man mit rohem Copalöl schüttelt, die Auflösung einer eigenthümlichen Säure, deren Reindarstellung ihm aber noch nicht geglückt ist. Schibler destillirte das rohe Copalöl, welches beim Schmelzen grosser Mengen von Copal in Firnissfabriken gewonnen wird. Es blieb ein schwarzer pechartiger Rückstand, ein gelbes Oel ging über, welches er mit Kalilauge schüttelte, von dem rothen Absatz trennte und mit Chlorcalcium entwässerte. Durch wiederholte Einwirkung von Aetzkali und Rectification des bei 160° C. übergehenden Antheiles erhielt er ein farblos dünnflüssiges angenehm riechendes, schlecht schmeckendes Oel, $C_{20}H_{16}$, von 0,951 specif. Gewicht bei 10° C., welches in seinem Verhalten gegen Alkohol, Aether, Schwefelsäure und Salpetersäure sich dem von Döpping untersuchten Bernsteinöl (s. Bd. II, 1, S. 979) ähnlich zeigt. *V.*

Copalchirinde, Copalche, Copalke. Diese Rinde, nach Pereira von *Croton Pseudo-China* abstammend, enthält, nach Howard[1]), 0,05 Proc. einer Base von bitterem Geschmack, dem des Chinins ähnlich, sie löst sich in Aether, wird durch die Alkalien aus ihren Salzen als weisses Hydrat gefällt, giebt mit Chlor und Ammoniak eine grüne Färbung wie Chinin, verhält sich aber gegen Jod anders als dieses nach Herapath. *Fe.*

Copalfirniss s. unter Firniss (Bd. III, S. 130).

Copalin, fossiler Copal, nach seinem Fundort zuweilen auch Highgateharz, hat man ein in den Schichten des blauen Thones der Highgate-Hills bei London gefundenes in unregelmässig rundlichen Stücken vorkommendes Harz genannt. Es besteht, nach Johnston[2]), aus 85,4 Kohlenstoff, 11,7 Wasserstoff, 2,7 Sauerstoff und 0,13 Asche; er berechnete danach die Formel $C_{40}H_{32}O$ (nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs würde besser die Formel $C_{60}H_{48}O_2$ passen). Es ist

---

[1]) Pharm. Journ. Transact. T. XIV, p. 319; Pharm. Centralbl. 1855, S. 304.
[2]) Rammelsberg, Min. Handwörterbuch. Bd. II, S. 96.

gelblich halbdurchsichtig bis durchscheinend, wachsglänzend und spröde, hat die Härte des Colophons, wird vom Messer leicht geritzt, und hat ein specif. Gewicht von 1,010 nach Johnston, 1,05 nach Bastik [1]). In Alkohol ist dieses Harz wenig löslich, auch Aether löst es kaum; in kaustischen Alkalien ist es unlöslich. Es schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung, und verflüchtigt sich in mässiger Wärme, wobei wenig Kohle zurückbleibt. An der Luft erhitzt verbreitet es einen harzigen aromatischen Geruch entzündet sich und verbrennt mit Zurücklassung von wenig Asche. Schwefelsäure löst es mit purpurbrauner Farbe; Salpetersäure verwandelt das Harz beim Erhitzen in Fosresinsäure, die sich auf Zusatz von Wasser als gelbes Pulver niederschlägt; diese Säure schmeckt bitter und sauer, löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol oder Aether, giebt mit den Alkalien rothbraune lösliche nicht krystallisirende Salze, mit den Erden und schweren Metalloxyden unlösliche Salze.

Kenngott erhielt aus Ostindien ein als fossilen Copal bezeichnetes Harz, welches in seinen Eigenschaften mit dem vom Highgate völlig übereinstimmmte und ein specif. Gewicht von 1,053 hatte; es enthielt Einschlüsse von alpenartigen Pflanzen und Insecten. Nach einer Analyse von Duflos enthielt es 85,73 Proc. Kohlenstoff, 11,50 Proc. Wasserstoff und 2,77 Proc. Sauerstoff.

Fälschlicher Weise wird auch bisweilen das Harz der Copalbäume, welches herabfliesst und sich an der Wurzel in der Erde ansammelt, fossiler Copal genannt. *(V.) Fe.*

Copiapit, wasserhaltendes basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, *Yellow Copperas*: $2 Fe_2O_3 . 5 SO_3 + 13 HO$. Der Copiapit aus dem District Copiapo der Provinz Coquimbo im nördlichen Chile bildet sechsseitige Tafeln und Körner, welche nach der Basis deutlich spaltbar, gelb, perlmutterglänzend und durchscheinend sind (H. Rose [2]). C. Rammelsberg [3]).

Mit diesem Copiapit scheint auch die Misy genannte Substanz vom Rammelsberge bei Goslar vereinigt werden zu können, welche nach den Analysen von List [4]), Borcher [5]), Ahrend und Ullrich [6]) $2 Fe_2O_3 . 5 SO_3 + 6$ oder 15 oder $17 HO$ ergab. *K.*

Coprolithen, Koprolithen (von κόπρος, Koth, und λιϑος, Stein), die Excremente vorweltlicher Thiere, zuerst von Buckland als solche erkannt; sie finden sich in den verschiedenen Schichten der Tertiärformation, besonders im Lias zum Theil in unermesslicher Menge; sie enthalten im Wesentlichen die Bestandtheile der Knochen, die organische Substanz ist grösstentheils verschwunden, dagegen finden sich Phosphorsäure und Kohlensäure hauptsächlich an Kalk, zum Theil an Magnesia und Ammoniak gebunden, wie Wollaston zuerst zeigte. Es giebt jetzt zahlreiche Analysen von Coprolithen; wir wollen nur einige anführen:

1. Coprolith aus dem Thoneisenstein von Bourdiehouse und 2. C. von Fifeshire von Gregory und Walker. 3. C. aus dem Kalkstein von

---

[1]) Pharm. Journ. Transact. T. VIII, p. 339; Pharm. Centralbl. 1849. S. 374. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 309. — [3]) Dessen Handbuch der Mineralchemie S. 257. — [4]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 757. — [5]) Berg- und Hüttenmännische Zeitg. 1854, S. 282. — [6]) Ebendas.

Bourdiehouse von A. Connel. 4. C. aus dem Sandstein (mit Fussspuren) im Flussthal des Connecticut von Dana[1]). 5. und 6. C. von der Küste von Suffolk. 7. C. aus dem Lias von Lyme-Regis, mit Fischüberresten besonders von Pholidophorus limbatus, Herapath[2]). 8. C. von Koschtig nach Quadrat. 9. C. aus dem Todliegenden Böhmens von Reus[3]). 10. C. aus der oberen Grenzbreccie zwischen Keuper und Lias, von Degerloch bei Stuttgart von G. Roser[4]).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Phosphorsaurer Kalk	9,6	63,6	85,1	39,6	70,9	15,9	60,8	50,8	15,3	67,8
Kohlensaurer Kalk	61,0	24,2	10,8	34,8	10,3	39,5	23,7	32,2	4,6	10,8
Kohlensaure Magnesia	13,6	2,9	—	—	—	0,5	—	—	2,7	—
Eisenoxyd	6,4	Spur	—	—	—	—	2,0	2,1	—	5,9
Kieselsäure	—	Spur	0,3	—	5,8	10,6	1,6	0,1	—	—
Harnsaures Ammoniak und Kalk	—	—	—	3,0	—	—	—	—	1,4	—
Schwefelsaurer Kalk	—	—	—	1,7	—	—	1,8	—	—	1,9
Chlornatrium	—	—	—	0,5	—	—	—	—	2,0	—
Organische Substanz	4,1	3,4	3,9	7,3	—	11,6	3,5	7,4	74,0	0,9
Wasser	5,3	3,3	—		4,0			—	—	2,2
Sand	—	—	—	13,1	—	—	—	—	—	6,5
Phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde	—	—	—	—	8,5	13,9	4,1	—	—	—
Fluorcalcium	—	—	—	—	0,6	1,7	—	—	—	—

Dem Kalkphosphat sind auch wohl geringe Spuren Magnesiaphosphat, zum Theil noch Ammoniak enthaltend, beigemengt; weiter finden sich öfters Spuren Thonerde, Manganoxyd und Chlorcalcium.

Die Form und Farbe der Coprolithen ist wechselnd.

Das specif. Gewicht ist von Herapath zu 2,6 bis 2,8 gefunden.

Fe.

Copula, Paarling, s. gepaarte Verbindungen Bd. III, S. 439.

Coquimbit, wasserhaltendes neutrales schwefelsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . 3SO_3 + 9HO$, nach H. Rose[5]). Es findet sich im District Copiapo in der Provinz Coquimbo im nördlichen Chile in einem zersetzten granitischen Gesteine, krystallisirt hexagonal, dicke tafelartige oder kurze prismatische Krystalle darstellend, welche die Combination eines hexagonalen Prisma mit der Basis und einer hexagonalen Pyramide in derselben Stellung bilden. Die hexagonale Pyramide hat, nach G. Rose, die Endkantenwinkel = 128° 8′ und den Seitenkantenwinkel = 58°. Die Krystalle bilden gewöhnlich kleine bis feinkörnige Aggregate, und sind unvollkommen nach den Flächen des Prisma spaltbar. Der Coquimbit ist farblos, weiss, bläulich und grünlich, glasartig glänzend, durchsichtig bis durchscheinend, hat die Härte = 2,0 bis 2,5 und das specif. Gewicht = 2,0 bis 2,1. Der Geschmack ist rein vitriolisch. Vor dem Löthrohre giebt er im Glaskolben Wasser, entwickelt dann schweflige Säure und lässt Eisenoxyd

[1]) Jahrb. f. Mineral. 1847, S. 729. — [2]) Chem. Gaz. 1849, p. 70. — [3]) Bericht d. Wiener Akad. Bd. XVIII, S. 124; Chem. Centralbl. 1856. S. 553. — [4]) Württ. naturw. Jahreshefte 1847, S. 254. — [5]) Poggend. Annal. XXVII, S. 310.

als Rückstand. In kaltem Wasser ist er auflöslich und aus der Auflösung fällt Eisenoxyd nieder. Dieses Salz wurde auch nach Scacchi[1]) in den Fumarolen der phlegräischen Felder mit dem Halotrichin gefunden, woselbst es weisse oder gelbe Körner bildet, oder sechsseitige Prismen mit zimmtbraunen körnigen Rinden der gleichen Substanz. Durch Umkrystallisiren konnte er keine Krystalle erhalten, jedoch gelang ihm dies später mit Coquimbit aus den Fumarolen nach der Eruption von 1855[2]).

Zu bemerken ist, dass C. Rammelsberg[3]) zum Coquimbit den sogenannten Blakëit rechnet, weil die Analyse Blake's zu derselben Formel führt. Da jedoch von diesem Minerale angegeben wurde, dass es tesseral krystallisirt und nach dem Umkrystallisiren auch Octaëder ergiebt, so ist die Vereinigung nicht sicher gestellt. *K.*

Coracit, syn. Koracit.

Coracit s. unter Uranpecherz.

Coracolla, *C. albilatris*, eine kleine, im Golf von Nicoya in Costa Rica vorkommende Schnecke, giebt bei der Berührung einen weisslichen Saft von sich, der am Lichte schnell grünlich, und zuletzt dunkel violett wird. *Fe.*

Corallae[4]). Die bis jetzt angestellten chemischen Analysen der kalkigen Ablagerungen der Polypen ergaben constant ein bedeutendes Ueberwiegen des kohlensauren Kalks. Von besonderem Interesse sind die nicht unbedeutenden Mengen von Fluorverbindungen. Die ausgedehntesten Untersuchungen über die Mineralbestandtheile riffebauender Polypen hat Silliman angestellt. Er fand in 100 Theilen 92 bis 96 Thle. kohlensauren Kalk; meistens 0,5 bis 1,5 Fluorverbindungen und Phosphate (Minimum 0,3, Maximum 2,0) und 3 bis 5 Thle. organische Substanz.

Als Phosphate und Fluoride sind hier diejenigen Stoffe aufgeführt, welche aus der sauren Lösung durch Kalkwasser gefällt werden. Dieser Niederschlag enthielt ausserdem noch Kieselerde, Thonerde und Eisen, nebst Magnesia.

Vogel I) und Witting II) fanden in den rothen Korallen:

	I.	II.
Kohlensauren Kalk	85,5	83,25
Kohlensaure Magnesia	6,5	3,50
Eisenoxyd	1,0	4,25
Gyps und Chlornatrium	0,5	—
Organische Substanz	1,0	7,75 (Sand eingerechnet).
Wasser	6,0	—

[1]) Jahrb. d. deutsch. geolog. Gesellschaft, Bd. IV, S. 164. — [2]) Sillim. Amer. Journ. T. XXII, p. 253. — [3]) Dessen Handb. d. Mineralchemie S. 273.

[4]) Schlossberger, Erster Versuch einer allgemeinen und vergleichenden Thierchemie. Leipzig 1856, S. 176 u. ff. — Silliman, Americ. Journ. of scienc. 2. Ser. Vol. I, Nr. 2. p. 195. — Vogel, Annal. de chim. T. LXXXIX, p. 113. — Schweigg. Journ. T. XVIII, S. 146. — Witting, Annal. d. Pharm. Bd. I, S. 113. — Trommsdorff, Trommsd. Journ. Bd. XXII, S. 40. — Horsford, Sillim. Journ. T. XIV, p. 251. — Bouvier, Schlossberger's Erster Versuch etc. S. 184. — Forchhammer, ebendaselbst.

Nach Horsford sollen die Korallen ihren kohlensauren Kalk aus dem Gyps des Meerwassers durch Austausch mit dem von dem Thiere ausgehauchten kohlensauren Ammoniak bilden, allein letztere Excretion ist bei ihnen noch nicht nachgewiesen.

Das rothe Pigment der rothen Korallen ist, nach Trommsdorff, nicht Eisenoxyd, sondern ein rothes Harz, welches sich in Terpentinöl, und wenn es durch letzteres schon aus den Korallen isolirt wurde, auch leicht in Alkohol und Aether, nicht aber in Aetzkalilauge auflöst. In einem rothen Madreporen fand Vauquelin einen durch Alkali violett werdenden rothen Farbstoff. Die organische Substanz der Polypenstöcke scheint in einigen Fällen Chitin und Conchiolin zu sein, ist aber nicht näher studirt.

Das früher officinelle Corallenmoos (*Nodularia* s. *Corallina offic.*) wurde von Bouvier analysirt (s. unten).

In *Corallium nobile* fand Forchhammer 2,13 Proc., in *Isis hippurites* 6,32 Proc. kohlensaure Magnesia. In *Corallium rubr.* und *Madrepora oculata* Stratingh und Fyfe eine Spur Jod. *G.-B.*

Corallenerz heisst in Idria eine Art Lebererz (s. Zinnober).

Corallenmoos, *Corallina officinalis* L., *Nodularia officinalis* M., *Muscus corallinus* s. *marinus*, ist ein jetzt kaum noch als Arzneimittel gebräuchliches Seeproduct, das Gehäuse eines Strahlenthiers. Die einige Zoll langen aufrechten gegliederten nach oben ästig zertheilten Stämmchen derselben bilden dicht gedrängte Rasen, die in einer kalkigen Masse gleichsam wurzeln. Ihre Farbe ist weiss, röthlich oder grünlich, sie haben den eigenthümlichen Seegeruch und einen salzigen Geschmack. Im Feuer werden sie erst schwarz, dann fast weiss, ohne die Gestalt zu verändern. Salpetersäure löst Kalk daraus auf mit Hinterlassung eines weichen häutigen Skeletts; Wasser nimmt Chlornatrium und Chlorcalcium daraus auf. Nach Bouvier[1]) enthält das Corallenmoos in 100 Theilen: kohlensauren Kalk 61,6 Proc., kohlensaure Magnesia 7,4 Proc., phosphorsauren Kalk 0,3 Proc., Gyps 1,9 Proc., Chlornatrium 1,9 Proc., Eisenoxyd 0,2 Proc., Gallerte 6,6 Proc., Albumin 6,4 Proc., weiter wahrscheinlich auch Jod und Brom.

Das Corallenmoos ist gewöhnlich zerstückelt und mit verschiedenen anderen Corallinen vermengt, als *C. fragilissima*, *C. cylindrica*, *C. moniliformis* u. s. w. *Wp.*

Corallineen. Diese bestehen, nach Damour[2]), aus organischer (4 bis 18 Proc.) und unorganischer Substanz; die letztere besteht zum grössten Theil aus kohlensaurem Kalk (70 bis 86 Proc. der ganzen Masse); beim Lösen in Säure bleibt der organische Theil als eine schwammartige durchsichtige Masse zurück, die das chemische Verhalten der Pflanzensubstanz zeigt.

Cordierit, syn. Dichroit.

Corianderöl, ätherisches. Die Samen von *Corian-*

---

[1]) Annal. de chim. T. VIII, p. 308. — [2]) Compt. rend. T. XXXI, p. 253; Pharm. Centralbl. 1851, S. 298.

drum sativum L. enthalten ein ätherisches Oel (nach Trommsdorff 0,47 Proc.), welches durch Destillation mit Wasser daraus gewonnen wird. Dieses Oel ist früher von Trommsdorff [1]), später von Kawalier [2]) untersucht. Das Oel ist farblos oder blassgelblich, es zeigt ganz concentrirt den Geruch des Samens, riecht aber dabei angenehmer; sehr verdünnt ist der Geruch dem des Pomeranzenblüthenöls etwas ähnlich. Das Oel schmeckt gewürzhaft, nicht brennend. Es hat ein specif. Gewicht von 0,859 (Trommsdorff), 0,871 bei 14° C. nach Kawalier; es löst sich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Das Corianderöl explodirt mit Jod lebhaft; mit concentrirter Salpetersäure erhitzt es sich stark und verwandelt sich in eine harzartige Masse; concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in eine braunrothe Flüssigkeit, die beim Erwärmen sich rasch verkohlt. Wiederholt über wasserfreie Phosphorsäure destillirt, wird dem Corianderöl aller Sauerstoff und die entsprechende Menge Wasserstoff als Wasser entzogen, und es destillirt dann ein Camphen, $C_{20}H_{16}$, welches gelblich gefärbt und von widrigem Geruch ist.

Mit Salzsäuregas in niedriger Temperatur gesättigt, bildet das Corianderöl eine flüssig bleibende Chlorwasserstoffverbindung, die durch Waschen mit sodahaltendem Wasser und Trocknen über Chlorcalcium rein erhalten wird. Diese Verbindung ist nach Kawalier $C_{40}H_{35}O . Cl_2$, wahrscheinlich $2(C_{20}H_{16} . HCl) + HO$.

Das Corianderöl ist ein Gemenge verschiedener Oele, und hat nicht immer die gleiche Zusammensetzung, es enthält ein flüchtiges sauerstoffhaltendes und ein weniger flüchtiges sauerstoffarmes oder wahrscheinlich sauerstofffreies Oel. Das rohe Oel fängt an bei 150° C. zu sieden, der Siedepunkt bleibt aber nicht constant, zuerst geht ein Oel über, welches der Formel $C_{20}H_{18}O_2$ entspricht, also isomer ist mit dem Borneocamphor; in dem weniger flüchtigen Antheil des Oels fand Kawalier weniger als 3 Proc. Sauerstoff, wonach es der Formel $C_{40}H_{33}O$ entspricht, d. i. $2(C_{20}H_{16}) . HO$; es enthält danach also die Bestandtheile von Camphen und Wasser. *Fe.*

Coriandersamen, *Semen coriandri*, die aus zwei mit einander verwachsenen Achenien bestehenden Früchte von *Coriandrum sativum* L., einer in verschiedenen Gegenden Deutschlands cultivirten Umbellifere. Er bildet fast kuglige gelbe Körner von der Grösse einer kleinen Erbse, die besonders beim Zerstossen und Zerkauen einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und Geschmack entwickeln. Frisch riecht er etwas wanzenartig. Nach Trommsdorff enthält der Coriander flüchtiges Oel 0,37, ausserdem Fett, Extract u. s. w. *Wp.*

Coriarin nennt Peschier [3]) eine nach seiner Angabe krystallinische Substanz, welche in den Blättern von *Coriaria myrtifolia* sich finden soll; die Existenz eines solchen Körpers und seine Eigenthümlichkeit ist noch nicht nachgewiesen.

Corigeen, syn. Carragheen.

---

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. II, S. 114. — [2]) Ber. d. Wien. Akad. Bd. IX, S. 313; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 226; Pharm. Centralbl. 1852, S. 746. — [3]) Trommsd. Neues Journ. Bd. XVI, 2., S. 57.

Cornin, Corninsäure. Ein krystallinischer Bitterstoff aus der Wurzelrinde von *Cornus florida*, von Geiger[1]) untersucht und dargestellt. Carpenter glaubte schon früher in dieser Rinde ein Alkaloïd nachgewiesen zu haben, das er Cornin nannte; Geiger fand einen solchen Körper nicht; er nannte den krystallinischen Bitterstoff, der keine basischen Eigenschaften hat, Cornin. Zur Darstellung desselben wird die gepulverte Wurzelrinde durch Verdrängung mit Wasser erschöpft und die stark braunroth gefärbte, sehr bitter und adstringirend schmeckende Flüssigkeit mit feuchtem Bleioxydhydrat versetzt; die jetzt nur noch blassgelb gefärbte, rein bitter schmeckende Flüssigkeit wurde zu Extract verdampft und dieses mit absolutem Alkohol behandelt, welcher, mit Hinterlassung von braungefärbtem Gummi, eine trübe Lösung gab, woraus durch Zusatz von Aether ein Theil des Trübenden abgeschieden werden konnte. Die davon getrennte noch gelb gefärbte Flüssigkeit wurde mit etwas kohlensaurem Bleioxyd digerirt, worauf sie nach dem Filtriren völlig farblos erschien und bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt wurde. Der Rückstand war eine trübe dickliche wenig gefärbte Flüssigkeit mit einigen dunkelfarbigen auf der Oberfläche schwimmenden balsamartigen Tröpfchen vermengt und von höchst bitterm Geschmack. Beim freiwilligen Verdunsten entstanden darin nach 12 Stunden sternförmige Gruppen von zarten atlasglänzenden Kryställchen, und nach einigen Tagen hatte sich die ganze Masse in Krystallhäufchen verwandelt, die jedoch etwas bräunlich gefärbt waren.

Das Cornin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Seine Auflösung wird von Alkalien, Gallustinctur, von Eisen-, Baryt- und neutralen Bleisalzen nicht gefällt. Basisch-essigsaures Blei und Silberlösung erzeugen damit Niederschläge. Die Auflösung, aus welcher das Cornin krystallisirt, reagirt sauer, was jedoch vielleicht von einer Spur der durch die Oxydation des Alkohols oder Aethers gebildeten Essigsäure herrührte. Jedenfalls besitzt das Cornin nicht die Eigenschaften einer organischen Base. Durch Pflanzen- und Thierkohle wird es den Auflösungen theilweise entzogen, so dass diese nicht zur Entfärbung seiner Lösungen angewendet werden können.

Fe.

Cornisch-Erz, syn. Zinnerz.

Cornovin ist der Name eines eigenthümlichen Harzes, welches Trommsdorff[2]) aus der Rinde eines in Ostindien *Coroa* oder *Cornova* genannten Baumes dargestellt hat. Es ist braungelb, von öliger Consistenz, geruchlos; schmeckt kratzend bitter und reagirt sauer. In absolutem Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Oelen.

Cornu cervi ustum, gebranntes Hirschhorn. Mit diesem Namen belegte man ursprünglich den weissen Rückstand, welcher beim Calciniren der Hirschgeweihe zurückbleibt, jetzt wird statt dessen gewöhnliche Knochenasche benutzt (s. d. Art.). Die Knochen werden beim Erhitzen zuerst durch Verkohlung ihres organischen Bestandtheils schwarz (s. Beinschwarz Bd. II, 2, S. 767), bei weiterem Glühen

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 206. — [2]) Trommsdorf's N. J. Bd. XXI, S. 2, 116.

der Knochenkohle an der Luft verbrennt der Kohlenstoff und man bekommt die weiss gebrannten Knochen in vollkommen weissen klingenden Stücken von der Gestalt der angewendeten Knochen (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 388).

Das gebrannte Hirschhorn ward früher fein präparirt als Arzneimittel benutzt, oder als Putz- und Schleifmittel für Metalle; ebenso benutzt man die Knochenasche, die ferner zur Darstellung von Phosphorsäure und Phosphor dient. *Wp.*

Cornus. Von diesem Pflanzengenus sind verschiedene Arten untersucht.

Cornus florida. Die in Nordamerika als Fiebermittel häufig angewendete Wurzelrinde dieses Baumes enthält nach der Analyse von Geiger einen krystallinischen Bitterstoff, von ihm Cornin genannt, eisenbläuenden Gerbstoff; eine indifferente krystallinische harzähnliche Substanz; Gummi; ein wenig Stärkmehl; einen mangan- und eisenhaltigen Farbstoff; Salze von Kalk und Magnesia mit Oxalsäure und vielleicht auch Aepfelsäure und Phosphorsäure (?).

Cornus mascula enthält nach Trommsdorff[1]) kein Alkaloïd.

Cornus sanguinea enthält nach Murice[2]) in den Früchten viel fettes Oel. *Fe.*

Cornubianit, eine sehr feinkörnige Abänderung des Gneiss, deren Schichtung untergeordnet und nur durch die Glimmerlagen zu erkennen ist, oder durch Wechsel der Farbe und des Kornes. Er ist schmutzig grünlich, gelblich oder röthlich grau, gestreift und gefleckt und findet sich im Erzgebirge und in Cornwall. *K.*

Cornwallit, $5\,CuO\,.\,AsO_5 + 5\,HO$ nach Lerch[3]), von Zippe benannt und beschrieben, ist amorph, dunkelgrün, hat die Härte = 4,5 und das specif. Gewicht = 4,166. Er hat sich in Cornwall gefunden. *K.*

Corpusculartheorie, Corpuscularphilosophie s. unter Atome Bd. II, 1, S. 461.

Corpus pro balsamo s. Balsamum sulfuris 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 640.

Cortepinitannsäure. Nach Kawalier[4]) ein Bestandtheil der Rinde von *Pinus sylvestris;* zur Darstellung desselben wird die durch Auskochen der Rinde mit Weingeist erhaltene Flüssigkeit abgedampft, dann mit Wasser verdünnt, mit Bleizucker gefällt und filtrirt; das Filtrat giebt nun mit Bleiessig einen schmutzig gelben Niederschlag von cortepinitannsaurem Blei: $PbO\,.\,C_{16}H_7O_7 + HO$. Durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen in einem Kohlensäurestrom wird die Cortepinitannsäure, $C_{16}H_8O_8$ oder $C_{16}H_9O_9$, als ein lebhaft rothes Pulver erhalten, dessen wässerige Lösung das Eisenchlorid intensiv grün färbt. *Fe.*

---

[1]) Trommsd. Neues Journ. Bd. XVII, 1, S. 30. — [2]) Buchn. Repert. Bd. XX, S. 382. — [3]) Abhandl. d. königl. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. Ser. V, Vol. IV, S. 649. — [4]) Pharm. Centralbl. 1853. S. 717.

Corticin nannte Braconnot[1]) eine in der Espenrinde (von *Populus tremula*) aufgefundene, nach seiner Ansicht auch in anderen Rinden vorkommende durch Alkohol ausziehbare amorphe gelbliche Substanz; sie ist geruch- und geschmacklos, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Essigsäure, aus welcher letzteren Lösung sie durch Wasser und Schwefelsäure gefällt wird.

Corund, Korund, Corundum, Corindon, rhomboëdrischer Korund, Thonerde, Rubin, Sapphir, Demantspath, Smirgel, Salamstein, Salamrubin, Soymonit, *Télésie*, *Corindone*, *Ruby*, *Rubis*, *Rubis d'Orient*, *Topaze orientale*, *Emery*, *Emeril*: Al_2O_3. Krystallisirt hexagonal, rhomboëdrisch, isomorph mit Eisenoxyd und hat als Grundgestalt ein etwas spitzes Rhomboëder R, dessen Endkanten = 86° 6′ sind. Der Korund findet sich sehr oft krystallisirt und bildet sehr verschiedene Combinationen, welche bald rhomboëdrischen, bald pyramidalen, bald prismatischen bis tafelartigen Habitus haben. An der Grundgestalt kommen die Basisflächen als gerade Abstumpfung der Endecken vor und werden selbst vorherrschend, die Krystalle dadurch tafelartig. Die pyramidalen Krystalle zeigen entweder eine spitze hexagonale Pyramide in diagonaler Stellung, $^4/_3$ P2, mit dem Endkantenwinkel = 128° 3′ und mit dem Seitenkantenwinkel = 122° 18′, oder eine viel spitzere 4 P2 mit dem Endkantenwinkel = 121° 5′ und mit dem Seitenkantenwinkel = 159° 12′, combinirt mit den Basisflächen, mit R, mit $^4/_3$ P2, mit noch spitzeren Pyramiden m P2 und mit dem hexagonalen Prisma ∞P2. An prismatischen Krystallen erscheint das letztere vorherrschend, combinirt mit den Basisflächen, lang- bis kurzprismatische, auch tafelartige Krystalle darstellend, dazu kommen auch als Abstumpfungsflächen der Combinationskanten die Flächen der Pyramide $^4/_3$P2, als Abstumpfungsflächen der abwechselnden Combinationsecken die Flächen des Rhomboëders R und andere. Die Krystalle sind mehr oder weniger deutlich ausgebildet, oft abgerundet, bilden körnige, lineare und lamellare Krystalloïde, auch Zwillinge nach R, kommen eingewachsen, auch lose als Geschiebe und Körner, verwachsen und derbe Massen mit gross- bis feinkörniger Absonderung bildend vor (der sogen. Smirgel). Mehr oder minder vollkommen spaltbar nach *R*, auch nach 0 R; der Bruch ist muschlig, uneben oder splittrig. Der Corund ist farblos, weiss, grau, blau (Sapphir), roth (Rubin), gelb und braun; glasartig glänzend, stark bis schimmernd, auf 0 R bisweilen perlmutterartig; durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend; bei einigen erscheint beim Hindurchsehen längs der Hauptachse ein sechsstrahlig sternförmiger Lichtschein (Sternsapphir); spröde, Härte = 9,0, specif. Gewicht = 3,9 bis 4,0. Der Corund ist Thonerde, wozu häufig etwas Eisenoxyd, Titansäure oder andere geringe Beimengungen kommen, welche besonders auf die Farbe Einfluss haben. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar und unveränderlich, das feine Pulver wird mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht schön blau; mit Borax giebt er schwierig und langsam ein klares Glas, mit Soda schmilzt er nicht zusammen. In Säuren ist er unlöslich; mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, giebt er eine leicht im Wasser auflösliche Masse.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIV, p. 296.

Nach der Art der Farbe und ihrer Reinheit, nach dem Grade der Durchsichtigkeit, nach der Ausbildung der Krystalle und Aggregate uud der davon abhängigen Verwendung werden verschiedene Varietäten unterschieden. So nennt man edlen Corund im Gegensatz zu dem gemeinen C. diejenigen Varietäten, welche als Edelsteine geschliffen werden und sich durch Reinheit der Farbe und höhere Grade der Durchsichtigkeit auszeichnen. Unter diesen wird der blaue Sapphir, der rothe Rubin genannt, während der gelbe von den Juwelieren orientalischer Topas und der weissliche Luchssapphir genannt wird. Der gemeine Corund wird nicht nach den Farben unterschieden, sondern man unterscheidet hier nur den krystallisirten, zum Theil Demantspath, wegen der Verwendung des Pulvers zum Schleifen des Demants und anderer Edelsteine genannt, von dem krystallinisch-körnigen, welcher Smirgel heisst und ebenso zum Schleifen von Metallen, Glas u. dergl. verwendet wird. Edle Corunde kommen vorzüglich aus Ostindien, Ceylon, China, sowie ebendaher und vom Ural der Demantspath kommt, der Smirgel von der Insel Naxos, von Smyrna in Kleinasien, von Schwarzenberg in Sachsen, vom Ural, aus Spanien, Griechenland und anderen Orten. Ausserdem finden sich Corunde an verschiedenen Orten in krystallinischen Gesteinen, wie in Granit, Gneiss, Syenit, Glimmerschiefer, Dolomit, Basalt und anderen, doch selten reichlich und schön genug, um verwendet zu werden. *K.*

Corundellit nannte B. Silliman [1]) ein dem Margarit ähnliches Mineral, welches mit krystallisirtem Corund und Smirgel zu Unionville, Chester County in Pensylvanien vorkommt und von Crooke analysirt wurde, welcher darin 35,71 Kieselsäure, 53,13 Thonerde, 7,27 Kalk, 1,22 Kali, 0,41 Natron, 2,3 Wasser mit etwas Fluor fand und ihn mit Margarit identisch hält. Wenigstens ergiebt sich die Aehnlichkeit mit Margarit aus der Analyse, so wie aus den übrigen Eigenschaften, indem es sechsseitige weisslich gelbe Blätter und blättrige Massen bildet, die mit Corund verwachsen sind. *K.*

Corundophilit nannte C. N. Shepard [2]) ein mit Corund bei Asheville in der Grafschaft Buncombe in Nordcarolina vorkommendes Mineral, welches dem Chloritoïd ähnlich ist. Eine unvollständige Analyse gab 34,75 Kieselsäure, 31,25 Eisenoxydul, 8,55 Thonerde, 5,47 Wasser, und der Verlust, nahezu 20 Proc., soll grösstentheils alkalisch sein. Kalk und Magnesia wurden nicht gefunden. Das Mineral soll klinorhombisch krystallisiren und ist basisch vollkommen spaltbar, dunkellauchgrün, perlmutterartig glänzend und dünne Blättchen sind biegsam. Vor dem Löthrohre schmilzt es zu einer glänzenden schwarzen Kugel und giebt im Kolben Wasser. *K.*

Corydalin. Eine schwache organische Base. Von Wackenroder dargestellt.

Zusammensetzung und Formel sind nicht mit Sicherheit bekannt. Gefunden ist in 100 Thln.:

---

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1849, S. 754. — [2]) Sillim. Amer. Journ. T. XII, S. 211.

	Döbereiner.	Ruickholdt.
Kohlenstoff	62,4	60,2
Wasserstoff	6,8	5,9
Stickstoff	4,3	3,0
Sauerstoff	26,5	30,9

Für die empirische Zusammensetzung berechnet sich nach der Analyse von Döbereiner[1]) $C_{34}H_{21}NO_{10}$, nach Ruickholdt's Analyse $C_{45}H_{27}NO_{18}$; Müller leitet aus einer Analyse die Formel $C_{46}H_{29}NO_7$ her. Alle diese so abweichende Formeln haben keinen Werth, da es an Beweisen der Reinheit und Einfachheit fehlt.

Das Corydalin findet sich in den Wurzeln von *Corydalis bulbosa* und *C. fabacea* und von *Aristolochia cava*. Es ist nach Wackenroder[2]) von Peschier[3]), Winckler[4]) und Ruickholdt[5]), zuletzt von Müller[6]) untersucht.

Man erhält das Coryaldin, indem man die getrockneten und gröblich gepulverten Wurzeln mehrere Tage mit Wasser macerirt und den dunkelrothen schwach sauer reagirenden Auszug, nach dem Filtriren, mit einem Alkali versetzt, bis zu schwach alkalischer Reaction, wodurch die Base unrein als grauer Niederschlag gefällt wird. Durch nochmaliges Ausziehen der Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Uebersättigen des Auszugs mit einem Alkali wird noch mehr Corydalin erhalten, welches aber schwerer zu reinigen ist. Der getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wodurch das Corydalin gelöst wird, während grünes Harz zurückbleibt. Beim Sättigen der sauren Flüssigkeit mit einem Alkali wird anfangs noch etwas von einer gefärbten Materie gefällt, die man abfiltrirt; auf weitern Zusatz fällt das Corydalin farblos nieder, nimmt aber beim Abwaschen eine graue Farbe an.

Nach Winkler erhält man das Corydalin am besten durch Zerstossen der frischen Wurzel und Auspressen des Saftes. Dieser wird in der Wärme coagulirt, mit Bleizucker gefällt und filtrirt. Mit Schwefelsäure schlägt man das Blei, und aus dem Filtrat davon mittelst Ammoniak das Corydalin nieder. Nach dem Trocknen löst man es in 12 bis 16 Thln. Alkohol von 80 Proc., digerirt mit Blutkohle, filtrirt heiss und verdunstet in gelinder Wärme zur Krystallisation. Durch Zusatz von viel Wasser kann es pulverförmig gefällt werden.

Zur Darstellung des Corydalins aus der *Radix aristolochiae cavae* wird die gröblich zerstossene Wurzel wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen, welches ein Procent Salzsäure enthält. Die vereinigten Auszüge lässt man eine Zeitlang mit Kalkhydrat in Berührung, filtrirt dann und versetzt das Filtrat mit kohlensaurem Natron, wodurch noch ein geringer grünlich weisser Niederschlag entsteht. Sowohl dieser als der Kalkniederschlag geben, nachdem sie getrocknet worden sind, an heissen Alkohol Corydalin ab, welches beim Verdunsten desselben als grünlich braune spröde Masse zurückbleibt. Diese wird dadurch gerei-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII, S. 289. — [2]) Archiv. v. Kastner (1826) Bd. VIII. — [3]) Trommsdorff, N. Journ. Bd. XVII, S. 80. — [4]) Pharm. Centralbl. 1832. S 301. — [5]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XLIX, S. 139; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 369. — [6]) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. VIII, S. 526.

nigt, dass man sie in verdünnter Salzsäure löst, mit kohlensaurem Natron fällt und den Niederschlag nochmals mit Alkohol behandelt. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt das Corydalin als schmutzig grüne etwas spröde undurehsichtige Masse.

Der mit Kalkhydrat und kohlensaurem Natron gefällte Auszug der Wurzel enthält noch Corydalin, da Gerbsäure einen starken Niederschlag darin hervorbringt. Man versetzt ihn deshalb mit Salzsäure und dampft auf ein geringeres Volumen ab. Dabei scheidet sich eine grünliche harzartige Masse ab, welche man abfiltrirt. Das Filtrat setzt nach einigen Tagen Krystalle ab, die sich in heissem Alkohol grösstentheils zu einer röthlich grünen Flüssigkeit lösen, aus welcher beim Erkalten salzsaures Corydalin anschiesst. Beim weitern Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge erhält man wiederum Krystalle, die aber von der ersten verschieden sind. Das obenerwähnte Harz scheint ein zum Theil zersetztes Corydalin zu sein. Es löst sich in verdünnter Salzsäure, mit Hinterlassung eines schwarzen krümlichen Körpers. Die Auflösung wird von Wasser vorübergehend schwach getrübt; mit kohlensaurem Natron giebt sie einen Niederschlag von Corydalin, welches auf die oben angegebene Weise mit Alkohol zu reinigen ist.

Müller zieht die Wurzel der *Corydalis bulbosa* mit salzsäurehaltendem Wasser aus, fällt das Filtrat mit kohlensaurem Natron, löst den Niederschlag wieder mit Salzsäure und fällt dann nochmals mit kohlensaurem Natron. Aus dem ausgewachsenen und getrockneten Niederschlag wird das Corydalin mit reinem Terpentinöl ausgezogen; das Oel giebt die Base dann beim Schütteln an salzsäurehaltendes Wasser ab, aus welcher Lösung das Corydalin durch Kali gefällt wird.

Am einfachsten erhält man das Corydalin durch Fällen des mit salzsaurem Wasser bereiteten Auszugs der *Radix aristolochiae cavae* mit kohlensaurem Natron und Behandlung des Niederschlags mit Alkohol, bei dessen allmäliger Verdunstung das Corydalin zuweilen in Krystallen anschiesst.

Im trockenen Zustande bildet das Corydalin leichte nicht zusammenhängende graulich weisse Massen, welche stark abfärben, nach Müller ist es ein weisses lockeres Pulver. Es ist geruch- und geschmacklos, nach Müller schmeckt es im feuchten Zustande bitter. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol, aus welcher Lösung es sich beim langsamen Verdunsten als staubartige Masse absetzt. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es in rhombischen glasglänzenden Prismen, oder beim freiwilligen Verdunsten in Schuppen. Im Sonnenlicht wird es dunkler und färbt sich grünlich, nach Müller citrongelb; in Aether ist es leicht löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch. Das Corydalin schmilzt schon unter 100° C., nach Müller bei 60° bis 70° C., zu einer in dünnen Schichten durchscheinenden Masse mit krystallinischem Bruch; beim starken Erhitzen wird es braun und zersetzt sich unter Entwickelung von Wasser und Ammoniak. Salpetersäure zersetzt das Corydalin und färbt sich intensiv roth, welche Färbung selbst in verdünnten Lösungen noch zu bemerken ist, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgelbrother Farbe. Alkalische Laugen lösen das Corydalin leichter als Wasser, weshalb beim Fällen mit Alkalien ein Ueberschuss zu vermeiden ist.

Das Corydalin bildet mit den Säuren meistens lösliche farblose,

zum Theil krystallisirbare Salze (nach Müller werden keine krystallisirbare Verbindungen erhalten), die sehr bitter schmecken und durch Ammoniak oder Gerbsäure gefällt werden; Kali und Natron fällt sie auch, löst aber, im Ueberschuss angewandt, den Niederschlag wieder auf.

Das chlorwasserstoffsaure Corydalin krystallisirt in geraden rhombischen Prismen mit ebener glasglänzender Endfläche; sie enthalten 10,8 Proc. Chlorwasserstoff und 15,5 Proc. Krystallwasser, danach müssten sie, nach Ruickholdt's Formel, $C_{45}H_{27}NO_{18} . 2 HCl + 12 HO$ sein. Das Salz ist gelbgrün, spröde, schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser, und auch in starkem Alkohol, aus welcher Lösung es sich beim langsamen Verdampfen als Krystallpulver wieder abscheidet, während beim raschen Verdampfen das Salz als amorphes körniges Pulver erhalten wird. Die Krystalle verlieren bei 100° C. 12,5 Proc., bei 145° bis 170° C. noch 3,0 Proc. Wasser; bei höherer Temperatur werden sie zersetzt.

Das salzsaure Corydalin giebt mit Quecksilberchlorid einen voluminösen weissen Niederschlag.

Essigsaures Corydalin ist ein krystallisirbares leicht lösliches Salz.

Schwefelsaures Corydalin ist ein krystallinisches sehr leicht lösliches Salz, bei Ueberschuss von Schwefelsäure bildet sich beim Abdampfen ein saures gummiartiges Salz. *Fe.*

Corydalis bulbosa. In der Wurzel dieser Pflanze ist zuerst von Wackenroder Corydalin, später von Wicke [1]) Fumarsäure gefunden. Müller [2]) hat diese Wurzel näher untersucht und dabei keine Fumarsäure gefunden; bei der Destillation der Wurzel mit Wasser erhielt er ätherisches Oel und Essigsäure; Aether zog aus der getrockneten Wurzel 2,2 Thle. (Farbstoff, fettes Oel, Harz, etwas Corydalin), Alkohol 24,6 Thle. (Corydalin, Harz, Citronsäure, Aepfelsäure, Essigsäure, Gerbsäure, Schleimzucker); Wasser 3,4 Thle. (Albumin, Stärke, etwas Valeriansäure); Salzsäure 15,5 Thle. (Pektin, oxalsaurer Kalk), es blieben 54,2 Thle. Holzfaser und andere nicht lösliche Theile. Die getrocknete Wurzel gab 5,9 Proc. Asche, diese enthielt in 100 Thln.:

Kali	5,2	Manganoxydul	0,1
Natron	10,4	Kieselsäure	35,7
Kalk	8,3	Schwefelsäure	11,3
Magnesia	7,5	Phosphorsäure	9,3
Thonerde	3,8	Kohlensäure	2,0
Eisenoxyd	4,1	Chlor	2,3

Fe.

Cosseïn nennt Martin eine nach seiner Angabe im Kousso, dem berühmten abyssinischen Bandwurmmittel, enthaltene Base, die aber Martius nicht auffinden konnte [3]).

Cotarnin. Organische Base, Zersetzungsproduct des Narcotins, fast gleichzeitig (1844) von Wöhler und von Blyth entdeckt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 225. — [2]) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. Bd. VIII, S. 526; Jahresber. 1859, S. 569. — [3]) Buchner's N. Repert. [2.] Bd. III, S. 177.

Formel: $C_{26}H_{13}NO_5$ (Wöhler[1]), $C_{25}H_{13}NO_6$ (Blyth[2]), $C_{26}H_{13}NO_6$ (Laurent). Die krystallisirte Base enthält 2 Aeq. Krystallwasser.

Das Cotarnin entsteht, wenn man Narcotin bei Gegenwart einer Säure oxydirenden Einflüssen aussetzt; man erhält dabei Cotarnin, Opiansäure und Kohlensäure; die neu gebildete Basis enthält den Stickstoff des Narcotins. Man kann als einfachsten Ausdruck des Processes das Schema nehmen:

$$\underbrace{C_{46}H_{25}NO_{14}}_{\text{Narcotin}} + 4\,O = \underbrace{C_{26}H_{13}NO_6}_{\text{Cotarnin}} + \underbrace{C_{20}H_{10}O_{10}}_{\text{Opiansäure}} + 2\,HO.$$

Hiernach zerfiele das Narcotin zunächst nur in Cotarnin und Opiansäure, die auftretende Kohlensäure müsste dann das Product einer secundären Zersetzung sein. Vielleicht ist aber die Zersetzung überhaupt weniger einfach, so dass neben den beiden genannten noch verschiedene andere Producte und darunter Kohlensäure entstehen.

Zum Behufe der Darstellung des Cotarnins kocht man eine Auflösung von Narcotin in verdünnter Schwefelsäure mit Bleisuperoxyd oder mit Braunstein so lange als sich noch Kohlensäure entwickelt, filtrirt heiss, lässt erkalten und trennt die ausgeschiedenen Krystalle von Opiansäure von der rothgelben Flüssigkeit, aus welcher man die Basis durch Platin- oder Quecksilberchlorid als Doppelsalz erhält. Dieses wird fein zerrieben, mit Wasser zum Sieden erhitzt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die erhaltene gelbe Lösung von chlorwasserstoffsaurem Cotarnin versetzt man darauf mit Barythydrat, verdampft zur Trockne und zieht das Cotarnin durch Alkohol aus (Wöhler). Wird eine Lösung von Narcotin in Salzsäure mit überschüssigem Platinchlorid versetzt und die Masse eine Zeit lang im Sieden erhalten, so scheidet sich aus der blutrothen Flüssigkeit auf der Oberfläche Cotarnin-Doppelsalz in dunkelrothen Krystallen aus. Um aus diesem Salz das Cotarnin abzuscheiden, löst man es unter Erhitzen in Ammoniak und zersetzt die siedende Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas. Das erhaltene Gemenge wird im Wasserbade sorgfältig zur Trockne abgedampft und mit destillirtem Wasser behandelt, dem man etwas Chlorwasserstoffsäure zur Zersetzung des gebildeten Doppelsalzes von Schwefelplatin und Schwefelammonium zugesetzt hat. Die beim Filtriren erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit muss bis zur Entfernung der letzten Spuren von Ammoniak verdampft werden, worauf die Basis durch Zusatz von Kali gefällt wird. Löst man den Niederschlag nochmals in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, behandelt die Lösung mit Thierkohle und fällt von Neuem mit Kali, so erhält man das Cotarnin rein (Blyth).

Beim Erhitzen von Narcotin mit verdünnter Salpetersäure entsteht neben Opianyl und seinen Derivaten Cotarnin, welches letztere in der Mutterlauge nach Auskrystallisiren des Teropiammons bleibt; wird diese Lauge mit Kali übersättigt, so scheidet sich Cotarnin als krystallinisches Pulver ab (Anderson[3]).

Das Cotarnin stellt im reinen Zustande farblose sternförmig vereinigte Nadeln dar, welche bei 100° C. ohne Zersetzung, aber unter Verlust des Krystallwassers zu einer braunen Masse schmelzen, bei

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 19. — [2]) Ebendas. S. 36. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 189; Transact. Roy. Soc. of Edinb. T. XX, part. III, p. 347.

höherer Temperatur verkohlt es unter Verbreitung eines unangenehmen Geruches. Es ist nur wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser. In Alkohol löst sich dasselbe zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher es nicht wieder in krystallinischer Gestalt erhalten werden kann. Von Aether und Ammoniak wird es leicht gelöst, in Kali dagegen ist es unlöslich. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelrother Farbe auf und oxydirt es zu Oxalsäure; mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, bildet sich eine Säure, welche gelöst bleibt, die Apophyllensäure (Bd. II, 1, S. 153).

Beim Behandeln des Cotarnins mit Jodäthyl bildet sich kein Substitutionsproduct, sondern Jodwasserstoff-Cotarnin (How[1]).

Das Cotarnin schmeckt sehr bitter, reagirt schwach alkalisch, die wässerige Lösung fällt Kupferoxyd- und Eisenoxydulsalze, so wie Gerbsäurelösung, sie färbt die Eisenoxydsalze nicht. *(Gr.) Fe.*

Cotarninsalze. Sie werden durch Auflösung der Base in verdünnten Säuren erhalten, die meisten sind sehr leicht löslich, sie werden durch Quecksilber- und Platinchlorid gefällt.

Chlorwassserstoffsaures Cotarnin: $C_{26}H_{13}NO_5 . HCl + 5HO$ (Blyth). Durch Auflösen des Cotarnins in verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhalten. Beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit schiesst das Salz in langen seideartigen Krystallen ab, welche in Wasser sehr löslich sind. Bei 100°C. getrocknet, verliert dasselbe sein Krystallwasser.

Chlorwasserstoff-Cotarnin-Goldchlorid hat eine prachtvoll dunkelrothe Farbe.

Chlorwasserstoff-Cotarnin-Platinchlorid: $C_{26}H_{13}NO_5 . HCl . PtCl_2$. Durch Zersetzung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid sowie durch Fällen mit Platinchlorid aus der rothgelben Flüssigkeit, aus welcher sich die Opiansäure angesetzt hat, erhalten. Krystallisirt, nach Blyth, in langen rothen Prismen, welche in Wasser nur wenig löslich sind; sie lassen sich mit Ammoniak zum Sieden erhitzen, ohne zersetzt zu werden. Wöhler erhielt das Doppelsalz beim kalten Fällen als einen citronengelben krystallinischen Niederschlag; aus der heissen Lösung aber setzte es sich erst beim Erkalten in kleinen runden durchsichtigen Wärzchen von röthlich gelber Farbe ab. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, lässt sich mit Ammoniak ohne Zersetzung kochen, dagegen scheint es bei wiederholtem Auflösen in heissem Wasser sich zu verändern. Ein Doppelsalz von chlorwasserstoffsaurem Cotarnin und chlorwasserstoffsaurem Narcotin mit Platinchlorid ist unzweifelhaft die von Blyth Chlorwasserstoff-Narcogenin-Platinchlorid bezeichnete Verbindung, welche er aus Narcotin bei Anwendung von nicht hinreichend Platinchlorid erhielt; sie ist, nach ihm, $C_{36}H_{19}NO_{10} . HCl + PtCl_2$; richtiger $(C_{26}H_{13}NO_5 . HCl + PtCl_2) + (C_{46}H_{25}NO_{14} . HCl + PtCl_2)$, denn sie zerfällt leicht in Cotarnin und Narcotin (vergl. 1. Aufl. Bd. V, S. 499).

Chlorwasserstoff-Cotarnin-Quecksilberchlorid. Formel: $C_{26}H_{13}NO_5 . HCl + 2HgCl$ (Wöhler). Wie das Platindoppelsalz erhalten, scheidet sich als ein dicker blassgelber Niederschlag ab,

[1]) Transact. Roy. Soc. of Edinb. T. XXI. part. I; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 338.

welcher bald durchaus krystallinisch wird. Mit warmen etwas verdünnten Lösungen entsteht kein Niederschlag, beim Erkalten aber setzt sich das Doppelsalz als eine voluminöse Masse von feinen blassgelben Prismen ab. Bei wiederholtem Umkrystallisiren scheint es gleichfalls eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden. *(Gr.) Fe.*

Cottonerz, syn. Sylvanit s. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 448.

Cotunnit, salzsaures Blei, Cotunnia, Pb Cl, von Monticelli und Covelli (*Prodr. dell Orittognosia Vesuviana*) im Krater des Vesuv entdeckt und in Vesuvlaven vorkommend, krystallisirt orthorhombisch, bildet kleine Nadeln und Blättchen, Flocken und geflossene Körnchen und Massen, ist farblos bis weiss, demantartig glänzend, durchsichtig, mit dem Messer leicht ritzbar und hat das specif. Gewicht = 5,238. Im Wasser ist der Cotunnit etwas löslich, sublimirt im Glaskolben, schmilzt vor dem Löthrohre sehr leicht, die Flamme blau färbend, beschlägt die Kohle weiss und giebt mit Soda Bleikörner. *K.*

Couleur, Farbe s. unter Smalte Bd. VII, S. 1001.

Coumaramin, syn. Cumaramin.

Coumarin s. Cumarin.

Coumarinsäure s. Cumarinsäure.

Coumarylige Säure s. Cumarylige Säure.

Courbarilharz. So nennt man hin und wieder das westindische Animeharz (s. Bd. II, 1, S. 1.)

Courbarilöl. Das ätherische Oel des westindischen Animeharzes (s. Bd. II, 1, S. 2).

Couzeranit, ein feldspathiges Mineral, welches, nach Dufrénoy[1]), 11,85 Kalk, 5,52 Kali, 3,96 Natron, 1,40 Magnesia, 24,02 Thonerde und 52,37 Kieselsäure enthält. Dasselbe hat sich in einer vormals les Couzerans genannten Gegend in den Pyrenäen gefunden, besonders in den Thälern von Seix und Salaix, am Col de la Trappe und am Picou de Gen, eingewachsene prismatische Krystalle in einem grauen oder weissen körnigen Kalkstein und in Glimmerschiefer darstellend, welche klinorhombisch sind, die Combination des Prisma $\infty P = 96^0$, der Längsflächen, der Querflächen und der unter 87^0 gegen die Hauptachse oder gegen die Querflächen geneigten Basisflächen bildend, spaltbar parallel der Längsflächen, mit muschligem bis unebenem Bruche. Schwarz bis grau, glas- bis wachsartig glänzend, undurchsichtig. Härte = 6,0 und etwas darüber, specif. Gewicht = 2,69. Vor dem Löthrohre zu weissem Email schmelzbar, in Säuren unlöslich. Das Mineral scheint auch verwittert vorzukommen, wie Kenngott[2]) solche Krystalle beschrieb, welche in Gestalt und im Aussehen an verwitterten Skapolith erinnern und in einem dichten kalkigthonigen Gestein eingewachsen waren. *K.*

---

[1]) Annal. d. sciences natur. T. XIV, p. 75. — [2]) Dessen Uebers. 1854, S. 95.

Covellin, Kupferindig, CuS, nach den Analysen Walchner's[1]) des von der Grube Hausbaden bei Badenweiler in Baden, Covelli's[2]) des vom Vesuv, Ch. Grimm's[3]) des von der Grube Stangenwage bei Dillenburg in Nassau, C. v. Hauer's[4]) des von Leogang in Salzburg. Der Covellin krystallisirt hexagonal, doch sind die Krystalle sehr selten und klein, tafelartig, ∞P . 0P, auch mit einer oder zwei hexagonalen Pyramiden, vollkommen spaltbar parallel 0P, aufgewachsen und verwachsen zu derben krystallinisch-blättrigen bis körnigen Massen, auch dicht bis erdig, als Ueberzug und Anflug. Dunkelindigoblau bis schwärzlich blau, halbmetallisch glänzend mit schwachem Wachsglanze, der in Metallglanz neigt, undurchsichtig, Strichpulver schwarz, im Striche glänzend, milde, Härte = 1,5 bis 2,0; specif. Gewicht = 3,8 bis 3,85 (4,636 nach V. v. Zepharovich). Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt mit blauer Flamme brennend, unter Aufwallen und Spritzen schmelzbar, mit Soda ein Kupferkorn gebend. In Salpetersäure auflöslich. Das Mineral ist sehr selten und hat sich ausser den oben genannten Fundorten nur noch an wenigen anderen gefunden. *K.*

Covent, syn. Dünnbier, Nachbier, s. Bd. II, 1, S. 1046.

Craitonit, syn. Crichtonit.

Crambe maritima, Seekohl. Eine zu den Cruciferen gehörende Pflanze, sie enthält, nach Herapath[5]), in den jungen Sprossen (a.) frisch 0,71, getrocknet 9,9 Proc. Asche; in den Blättern (b.) frisch 1,7, getrocknet 16,7 Proc. Asche. Diese enthält in 100 Theilen:

	Lösliche Theile	
	a.	b.
Kohlensäure	4,2	6,9
Schwefelsäure	21,8	15,1
Phosphorsäure	5,1	Spur
Kali	6,7	2,1
Natron	23,6	20,8
Chlornatrium	Spur	12,1
	Unlösliche Theile	
	a.	b.
Kohlensauren Kalk	3,6	27,2
Kohlensaure Magnesia	Spur	Spur
Schwefelsauren Kalk	Spur	1,5
Phosphorsauren Kalk	30,7	12,1
Phosphorsaure Magnesia	Spur	Spur
Phosphorsaures Eisenoxyd	Spur	1,6
Kieselerde	4,2	0,1

[1]) Schweigg. Journ. Bd. XLIX, S. 160. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXV, p. 105. — [3]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1850, S. 702. — [4]) Kenngott's Uebers. 1854, S. 137. — [5]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. II, p. 4; Pharm. Centralbl. 1849, S. 665.

Magnesia findet sich in den Sprossen wie in den Blättern nur eine Spur. *Fe.*

Cratägin nennt Leroy[1]) einen nur durch Auskochen mit Wasser aus der frischen Zweigrinde des Weissdorns (*Crataegus Oxyacantha* L.) erhaltenen stickstofffreien Bitterstoff; er krystallisirt in grauweissen Warzen, ähnlich wie Traubenzucker, schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, in Aether ist er unlöslich, und verbindet sich weder mit Säuren noch Alkalien. *Fe.*

Craurit, syn. Düfrenit.

Crednerit, Mangankupferoxyd, kupferhaltiges Manganerz, Kupferschwärze, $3CuO.2Mn_2O_3$, nach C. Rammelsberg[2]), welcher dieses bei Friedrichsrode am Thüringer Wald mit Psilomelan und feinkörnigem Hausmannit vorkommende Mineral untersuchte und als eigene Species benannte. Dasselbe findet sich derb in krystallinisch-blättrigen Aggregaten, ist nach den Flächen eines klinorhombischen Prisma ziemlich deutlich, vollkommen parallel der Basisfläche spaltbar, hat unebenen Bruch, eisenschwarze, ins Stahlgraue fallende Farbe, schwarzen Strich, ist undurchsichtig, metallisch glänzend, am stärksten auf der vollkommenen Spaltungsfläche, hat die Härte 4,0 bis 4,5 und das specif. Gewicht 4,9 bis 5,1. Auch H. Credner[3]) untersuchte dasselbe. Vor dem Löthrohr schmelzen nur sehr dünne Blättchen in starker Hitze an den Kanten. Mit Borax giebt es ein dunkelviolettes Glas, mit Phosphorsalz ein grünes, welches beim Abkühlen blau, in der inneren Flamme kupferroth wurde. Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Chlorentwickelung zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst. *K.*

Cremor tartari, Weinsteinrahm s. Weinstein.

Cremor tartari ammoniacalis s. Weinsaures Kali-Ammoniumoxyd.

Cremor tartari boraxatus }
Cremor tartari solubilis } s. Boraxweinstein, Bd. II, 2, S. 270.

Cremser Weiss s. unter Bleiweiss Bd. II, 2, S. 85.

Cresotinsäure von Kolbe und Lautemann[4]) (1860) entdeckt. Product der Einwirkung von Kohlensäure auf Cresylalkohol. Formel: $C_{16}H_8O_6 = HO.C_{14}(H_6.HO_2)C_2O_2,O$ nach Kolbe, oder $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Es bildet sich bei Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Cresylalkohol; man erhält ein Gemenge von cresyloxydkohlensaurem und cresotinsaurem Salz; durch Behandeln mit wässeriger Salzsäure wird die erstere Säure zersetzt in Kohlensäure und Cresylalkohol; durch Waschen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak wird die letztere abgeschieden, worauf durch

---

[1]) Journ. de chim. méd. 1841, T. XVII, p. 3. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 559. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 555. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 203; Pharm. Centralbl. 1860, S. 918.

Abdampfen und Umkrystallisiren die Cresotinsäure rein in grossen schönen Prismen erhalten wird. Die Säure löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether, sie schmilzt bei 153° C. und erstarrt bei 144° C. Bei Zusatz von Salicylsäure (für sich bei 159° C. schmelzend) erhält man Gemenge von niedrigerem Schmelzpunkt; ein Gemenge von 1 Thl. Cresotinsäure und 4 Thln. Salicylsäure schmolz bei 139° C.

Die Cresotinsäure giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung; mit Aetzbaryt erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure und Cresylalkohol. *Fe.*

Cresoxacetsäure von Heintz, s. unter Cresylalkohol.

Cresylalkohol, Cresylhydrat, Cresol, Cresylsäure (auch Kresylalkohol oder Kressylalkohol), ein dem Phenylalkohol homologer und ähnlicher Körper. Formel: $C_{14}H_8O_2 = HO.C_{14}H_7O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Von Fairlie[1]) (1854) im Steinkohlentheer entdeckt, findet sich auch im Holztheer, und ist nach Fairlie auch von Duclos[2]) untersucht.

Zur Darstellung von Cresylalkohol destillirt man das rohe Kreosot aus Steinkohlentheer und sammelt den Theil, der zwischen 200° und 220° C. überdestillirt; durch fractionirte Destillation sammelt man die bei 203° C. siedende Flüssigkeit gesondert.

Um das Cresol aus Fichtenholztheer abzuscheiden, wird das durch Destillation zwischen 150° und 220° C. erhaltene Oel mit nicht concentrirter Natronlauge behandelt, um Kohlenwasserstoffe abzuscheiden. Die alkalische Lauge wird mit Schwefelsäure übersättigt, die abgeschiedene ölige Flüssigkeit wird dann wiederholt in Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure abgeschieden, bis sie sich in der alkalischen Lauge vollständig und klar löst; das so erhaltene Oel ist ein Gemenge von Phenol und Cresol, welche nun durch fractionirte Destillation geschieden werden, indem das Phenol bei 187° C., das Cresol bei 203° C. übergeht (Duclos).

Der Cresylalkohol ist eine das Licht stark brechende, dem Phenylalkohol sehr ähnliche Flüssigkeit, er löst sich in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, er ist nach Fairlie in Ammoniak ganz unlöslich, während nach Duclos er sich eben so stark löst wie Phenylalkohol. Er siedet an der Luft bei 203° C., dabei findet aber eine Zersetzung statt, es bildet sich etwas Wasser, der Siedepunkt steigt, und es bleibt jedes Mal ein theerartiger Rückstand; in einer Atmosphäre von Wasserstoff siedet er bei etwa 201° C. und erleidet hier keine Veränderung. Fichtenholz mit der wässerigen Lösung von Cresylalkohol getränkt und nachher mit Salzsäure befeuchtet, färbt sich im Sonnenlicht blau.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf Cresylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig ein; bei niedriger Temperatur entsteht Trinitrocresylsäure (s. unten S. 224), nach Duclos wohl neben Oxal-

---

[1]) Chem. Gaz. 1854, p. 376; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 295. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 135; Chem. Centralbl. 1859, S. 377; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 196; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, p. 116.

säure. Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Cresol nach Fairlie in eine theerartige Masse; nach Duclos bildet sich Mononitrocresylsäure.

Wird Cresylalkohol allmälig mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, so färbt die Flüssigkeit sich roth, und es bildet sich Cresylschwefelsäure (s. S. 225).

Phosphorperchlorid giebt mit Cresyloxydhydrat Cresylchlorür und phosphorsaures Cresyloxyd, das mit essigsaurem Kali sich umsetzt in phosphorsaures Kali und essigsaures Cresyloxyd, letzteres ein ölartiger Körper von eigenthümlichem Geruch, der mit Kali essigsaures Kali und Cresylalkohol giebt. Mit Aethyl-Kali destillirt, giebt das phosphorsaure Cresyloxyd Aethyl-Cresyloxyd und phosphorsaures Kali. Der Cresylalkohol giebt mit Kalium oder Natrium unter Entwickelung von Wasserstoffgas eine bräunliche Masse, die beim Erkalten zu feinen zerfliesslichen Krystallnadeln gesteht, durch Umkrystallisiren aus Aether werden diese Krystalle nur schwierig rein erhalten.

Das Cresyldoxyd-Natrium giebt bei der Zersetzung mit Monochloressigsäure, nach Heintz[1]), eine Cresoxacetsäure; er erhielt diese bei Darstellung der homologen Phenoxacetsäure aus Cresylalkohol haltendem Phenyloxyd. Das cresoxacetsaure Kupferoxyd, $CuO . C_{18}H_9O_5 + 2 aq.$ ist grün und schwer löslich.

Abkömmlinge des Cresylalkohols.

Nitrocresylsäure.

Mononitrocresylsäure. Von Duclos dargestellt. Formel: $C_{14}H_7(NO_4)O_2$ oder $HO . C_{14}H_6(NO_4)O$. Man setzt zu einer auf 60⁰ bis 70⁰ C. erwärmten Lösung von Cresylalkohol in Wasser allmälig verdünnte Salpetersäure, die Flüssigkeit färbt sich gelbbraun ohne Entwickelung rother Dämpfe, nimmt einen aromatischen Geruch an, und es scheidet sich zuletzt die Nitrocresylsäure in ölartigen Tropfen am Boden des Gefässes ab; diese werden mit Wasser gewaschen, und im luftleeren Raume getrocknet.

Diese Nitrocresylsäure ist eine syrupartige gelbbraune Flüssigkeit, sie ist geruchlos, schmeckt bitter, ist leicht löslich in Alkohol, färbt die Haut gelb; mit Alkalien scheint sie sich zu verbinden.

Dinitrocresylsäure.

Von Duclos dargestellt. Formel: $C_{14}H_6(NO_4)_2O_2 = HO . C_{14}H_5(NO_4)_2O$. Diese Säure ist nicht direct dargestellt, sondern durch Behandeln der Cresylschwefelsäure mit Salpetersäure erhalten. Eine Lösung von 1 Vol. Cresylschwefelsäure in 5 bis 6 Vol. Wasser, oder die in gleicher Weise verdünnte Lösung von Cresol in wenig Schwefelsäure, wird unter Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure und 1 Vol. Wasser) erwärmt; die Flüssigkeit wird von dem beim Erkalten sich abscheidenden harzartigen Körper abfiltrirt, das Filtrat unter Zusatz von Salpetersäure zum Sieden erhitzt, worauf beim Erkalten die Binitrocresylsäure sich als ein gelbes Oel abscheidet; sie löst sich in Alkohol, wird beim Abdampfen aber nicht krystallisirt erhalten.

---

[1]) Bericht d. Berlin. Akad. 1860, S. 464; Chem. Centralbl. 1860, S. 853.

Die Säure scheint beim langsamen Erhitzen sich theilweise unzersetzt zu sublimiren; beim raschen Erhitzen verpufft sie.

Das dinitrocresylsaure Ammoniumoxyd ist leicht löslich, aber schwierig krystallisirbar.

Trinitrocresylsäure.

Diese der Trinitrophenylsäure homologe Säure ist von Fairlie dargestellt, von Duclos näher untersucht. Formel: $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2 = HO \cdot C_{14}H_4(NO_4)_3O$. Sie wird erhalten, wenn man Salpetersäure und Cresylalkohol, jedes zuerst künstlich erkältet, tropfenweise und unter Umrühren langsam mit einander vereinigt. Sie bildet sich, wenn man kleine Mengen von Cresylalkohol, dem Harnstoff beigemengt ist, mit Salpetersäure versetzt; bei grösseren Mengen tritt hier aber leicht Explosion ein (Fairlie).

Am leichtesten erhält man diese Säure in ähnlicher Weise wie die Dinitrocresylsäure, indem man eine verdünnte Lösung der Cresylschwefelsäure mit Salpetersäure erwärmt, von dem harzartigen Körper abfiltrirt, das Filtrat abermals mit Salpetersäure erwärmt, die Flüssigkeit eindampft, den krystallinischen Rückstand zur Abscheidung von Oxalsäure mit Wasser abwäscht, die ungelöst bleibende Säure in Alkohol löst, und dann im Vacuum verdunstet (Duclos).

Die Trinitrocresylsäure krystallisirt in gelben Nadeln, sie löst sich in 449 Thln. Wasser von 20° C., in 123 Thln. Wasser von 100° C. (sie ist also schwerer löslich als die Pikrinsäure). Diese Lösung ist schön gelb, röthet Lakmus, färbt Wolle und Seide gelb. Die Säure löst sich auch in Alkohol, in Aether oder Benzol. Mineralsäuren scheiden die Säuren aus der wässerigen Lösung ab, in überschüssiger Salpetersäure löst sie sich aber leichter als in Wasser. Die Säure schmilzt beim Erhitzen etwas über 100° C. zu einem röthlich gelben beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Oel; beim stärkern Erhitzen verzischt sie ähnlich wie Pikrinsäure.

Mit Chlorkalklösung oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhitzt, zeigt sie den Geruch nach Chlorpikrin.

Trinitrocresylsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O \cdot C_{14}H_4(NO_4)_3O$ krystallisirt in gelben Nadeln, die sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösen; sie verzischen beim Erhitzen.

Trinitrocresylsaures Bleioxyd, basisches: $2PbO \cdot C_{14}H_4(NO_4)_3O$. Aus einer verdünnten siedenden Lösung von essigsaurem Blei mit trinitrocresylsaurem Ammoniak versetzt, scheidet sich beim Erkalten des Filtrats das Bleisalz in mikroskopischen Nadeln ab, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und beim Erhitzen verpuffen.

Trinitrocresylsaures Kali, $KO \cdot C_{14}H_4(NO_4)_3O$, krystallisirt in kleinen orangerothen Nadeln, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen (leichter als pikrinsaures Kali) (Fairlie), und beim Erhitzen stark verpuffen.

Sulfocresylsäure.

Cresylschwefelsäure. Von Fairlie dargestellt, von Duclos näher untersucht. Nicht im freien Zustande dargestellt. Man mischt

Cresylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure, lässt die Flüssigkeit 24 Stunden bei etwa 60° C. stehen und versetzt mit Wasser, wobei sich dann keine Oeltropfen mehr abscheiden; durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyd und vorsichtiges Abdampfen des Filtrats, zuletzt im luftleeren Raum, erhält man die betreffenden Salze.

Sulfocresylsaurer Baryt, $BaO . C_{14} H_7 O . S_2 O_6$, ist ein farbloses amorphes leicht zersetzbares Salz.

Sulfocresylsaures Bleioxyd, $PbO . C_{14} H_7 O . S_2 O_6$, ist ein allmälig zu einer amorphen farblosen Masse eintrocknender Syrup, der sich bei 140° C. zersetzt. *Fe.*

Crichtonit, Craytonit, Craitonit, eine Varietät des Titaneisenerzes, welche sich bei St. Christophe unfern Oisans im Isère-Departement (Dauphiné) in Frankreich gefunden hat und bei der Species Ilmenit eingereiht worden ist. *K.*

Crispit, syn. Rutil.

Crithmum maritimum, Meerfenchel, eine am Seestrande wachsende Umbellifere, enthält ätherisches Oel und freie Essigsäure (Lavini[1]).

Crocetin. Zersetzungsproduct des Crocins (s. d. Art.)

Crocin. Der Farbstoff der sogenannten chinesischen Gelbschoten, der Früchte der *Gardenia grandiflora*. Formel: $C_{58} H_{42} O_{30}$. (1858) von Mayer dargestellt und untersucht, von Rochleder[2]) näher beschrieben, der diesen Farbstoff für identisch hält mit dem von Quadrat aus Safran unrein dargestellten (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 51), für welchen er die Formel $C_{20} H_{13} O_{11}$ annahm. Zur Darstellung dieses Farbstoffs werden die zerstossenen Gelbschoten mit Weingeist ausgekocht, die abgepresste Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol verdampft; aus dem wässerigen Rückstand hat sich eine flüssige fette Säure und eine krystallinische Substanz abgeschieden; man filtrirt, verdünnt mit Wasser und versetzt mit viel Thonerdehydrat; die nach mehrtägigem Stehen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Bleiessig gefällt, der rothgelbe Niederschlag rasch abfiltrirt, ausgewaschen in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei sich der Farbstoff mit dem Schwefelblei abscheidet; der Niederschlag wird daher nach dem Abwaschen mit Wasser mit Alkohol ausgekocht und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknet. Der Rückstand wird dann in wenig Wasser gelöst, von etwa abgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und wieder eingedampft.

Das so dargestellte Crocin ist zerrieben ein lebhaft rothes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, die Lösungen haben die Farbe wie gelöste Chromsäure; sie geben mit Bleisalzen einen orangefarbenen Niederschlag. Die concentrirte wässerige Lösung wird durch concentrirte Schwefelsäure anfangs indigblau, später violett. Eine verdünnte wässerige Lösung von Crocin mit Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht zerfällt in Crocetin, das sich bei nicht zu verdünnten Lösungen schon beim Erkalten abscheidet, und einen krystallisirbaren farblosen Zucker

---

[1]) Geiger's Magaz. Bd. IV, S. 118.

[2]) Ber. d. Wiener Akad. Bd. VI, S. 543; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 68.

(28,2 Proc. betragend), der gelöst bleibt. Das Crocetin hat die Formel $C_{34}H_{23}O_{11}$, seine Bildung lässt sich so annehmen:

$$\underbrace{C_{58}H_{42}O_{30}}_{\text{Crocin}} + 5\,HO = \underbrace{C_{34}H_{23}O_{11}}_{\text{Crocetin}} + 2\,(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Um reines Crocetin zu erhalten, zersetzt man das Crocin durch Kochen mit Säuren am besten in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff, da Crocin wie Crocetin leicht Sauerstoff aufnehmen.

Das Crocetin ist ein dunkelrothes amorphes in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver; bei Einwirkung von Schwefelsäure färbt es sich blau wie auch Crocin; seine Lösung wird durch Bleisalze gelb gefällt: mit Zinnsalz gebeizte Zeuge nehmen beim Kochen in Crocetinlösung eine schmutzig grünlich gelbe Farbe an, die beim Behandeln mit ammoniakhaltendem Wasser eine glänzend goldgelbe, an Licht und Luft beständige Farbe[1]) giebt. Die Chinesen färben die gelben Gewänder der Mandarinen mit den Früchten der Gardenia. *Fe.*

Crocoisit, syn. Rothbleierz.

Croconsäure s. Krokonsäure.

Crocoxanthin nennt Filhol[2]) einen nach ihm eigenthümlichen gelben Farbstoff, der rein in den Blüthen von *Crocus luteus*, gemengt mit anderen Farbstoffen in den Narben von *Crocus sativus* und von *Cr. multifidus* enthalten sein soll, und auch in anderen Pflanzen. Es ist ein goldgelber amorpher Körper von bedeutendem Färbungsvermögen, der sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst; er wird weder von Säuren noch von Basen verändert (Unterschied von anderen gelben Blumenfarbstoffen, Xanthin u. s. w.), giebt mit verschiedenen Metalloxyden gelbe Farblacke, und lässt sich auf Geweben befestigen.

Crocus s. Safran.

Crocus. Die älteren Chemiker nannten manche, namentlich gefärbte Metallverbindungen so; *Crocus Antimonii* s. *Cr. Metallorum*, Metallsafran ist ein Antimonoxysulfid (s. Bd. II, 1, S. 115); *Cr. Martis* und *Cr. Martis aperitivus* oder Eisensafran ist Eisenoxyd; *Cr. Veneris* ist Kupferoxydul.

Crodonium nannte Trommsdorff (1820) ein Metall, dessen Oxyd er in einer käuflichen Schwefelsäure gefunden zu haben glaubte; er fand später, dass es Kupferoxyd und Eisenoxyd haltende Magnesia sei.

Cronstedtit, Chloromelan, rhomboëdrischer Melanglimmer, $3\,HO\,.\,Fe_2O_3 + 3\,FeO\,.\,SiO_3$, nach F. v. Kobell[3]). Wurde von Steinmann[4]) und von A. Damour[5]) analysirt. Es enthält ausser den in der Formel angegebenen Bestandtheilen noch etwas Mangan und Magnesia und fand sich auf einem Silbererzgange

---

[1]) Bericht d. Wiener Akad. Bd. XXIX, S. 3; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 1; Chem. Centralbl. 1858, S. 465; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 475.
[2]) Journ. de pharm. et de chim. Juill. 1860; Buchn. N. Repert. Bd. IX, S. 547.
[3]) Schweigg. Journ. Bd. LXII, S. 196. — [4]) Abhandl. d. kön. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. 1820. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVIII, p. 99.

zu Przibram in Böhmen, in Begleitung von Pyrit, Siderit, Calcit und Limonit, auch zu Wheal Maudlin in Cornwall mit Pyrit und Siderit. Es krystallisirt hexagonal, hexagonale Prismen mit der Basisfläche bildend, welche meist zu radialstengligen nierenförmigen Aggregaten verwachsen sind und dann trigonalpyramidale Stengel ergeben. Vollkommen spaltbar parallel den Basisflächen, auch mit krummschaliger und fasriger Absonderung. Rabenschwarz, Strich dunkelgrün, undurchsichtig, stark glasartig glänzend, wenig spröde, dünne Blättchen etwas biegsam. Härte 2,5; specif. Gewicht 3,3 bis 3,4. Vor dem Löthrohre bläht es sich etwas auf und schmilzt an den Kanten zu einer schwärzlich grauen magnetischen Schlacke, giebt mit Borax und Phosphorsalz die Reactionen auf Eisen, Kieselsäure und Mangan, mit Soda die auf Mangan, im Glasrohre Wasser und wird von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure zersetzt, Kieselgallerte abscheidend. *K.*

Crotonin
Crotonöl
Crotonol
Crotonsäure
} s. unter Crotonsamen.

Crotonsamen, Purgirkörner, *Grana tilli* s. *tiglii*, stammen von *Croton Tiglium* Lam., einer im südlichen Asien einheimischen Euphorbiacee. Ein etwas verschiedener Samen, die sogenannten Molukkischen Körner, *Grana Moluccana*, kommen von *Croton Pavana* Hamilt.

Der Crotonsamen ist eirund länglich, etwas platt, 3 bis 4 Linien lang, 2 bis $2^1/_2$ Linien breit, mit einer Naht und 2 schwachen, sich kreuzenden Linien versehen. Die dünne schmutzig graugelbe schwärzlich gesprenkelte geschmacklose Schale (etwa $^1/_3$ des Gewichts der Samen) umschliesst einen weisslichen geruchlosen, anfangs milde ölig dann brennend scharf schmeckenden Kern, der beim Erwärmen einen sehr scharfen Dunst verbreitet. Nach Pellétier und Caventou zieht Aether und Alkohol aus dem Crotonsamen an 50 Proc. fettes Oel aus, an Wasser giebt er hierauf Gummi und Eiweiss ab, welches letztere beim Aufkochen der Flüssigkeit gerinnt. Nimmo erhielt mit Alkohol aus den zerstossenen Körnern 27,5 Proc. scharfes öliges Harz, dann mit Aether oder Terpentinöl 32,5 Proc. mildes fettes Oel, der Rückstand war mehlig.

Nach Brandes[1]) enthält der Crotonsamen ausser 17,0 Proc. fettem Oel mit Crotonsäure und Crotonin 0,32 Proc. crotonsaures Crotonin mit Farbstoff, Spuren ätherisches Oel und die gewöhnlichen Pflanzenstoffe.

Das fette Oel der Purgirkörner ist officinell unter dem Namen *Oleum crotonis*, Crotonöl. Es wird innerlich als drastisches Purgirmittel, äusserlich als Rubefaciens gebraucht. Die Pharmakopöen lassen es aus den zerquetschten Samen durch scharfes Pressen zwischen erwärmten Platten darstellen. Nach Mayer[2]) entwickelt sich dabei ein flüchtiger stark reizender Stoff, der Mund und Nasenhöhle afficirt. Man hat auch vorgeschlagen, das Oel aus dem Samen mit Schwefelkohlenstoff

---

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. IV, S. 173 ff. — [2]) N. Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. X, S. 318.

oder Alkohol auszuziehen und diese durch Destillation zu entfernen, allein obschon auf diese Weise die Ausbeute vergrössert wird, so ist es doch wohl nicht gestattet, bei einem so stark wirkenden Mittel von den bestehenden Vorschriften abzuweichen.

Das durch Pressen gewonnene Oel ist mehr oder weniger gelb oder braun gefärbt. Es riecht eigenthümlich ranzig, an ein Senegadecoct erinnernd, schmeckt anfangs milde, hinterher äusserst brennend. Es ist etwas zähflüssig, besonders wenn es alt ist, und setzt mit der Zeit mehr oder minder von einem schmutzig weissen fetten Körper ab.

Das Crotonöl ist von Schlippe[1]) untersucht. Er schied daraus verschiedene Fette und einen eigenthümlichen Körper, das sogenannte Crotonol ab, von dem die hautröthende Eigenschaft des Oels herrührt. Das purgirend wirkende Princip wurde nicht aufgefunden. Zur Gewinnung des Crotonöls wurde der Samen zuerst warm gepresst und dann der zerkleinerte Presskuchen im Verdrängungsapparate mit 85procentigem Alkohol ausgezogen. Eine eigentliche Auflösung fand hierbei nicht statt, sondern nur eine Deplacirung. Der Apparat war so eingerichtet, dass der abfliessende Alkohol zurückdestillirt werden konnte. Nachdem dies viermal geschehen, befanden sich im Auffangegefässe zwei Schichten, die untere ölige bestand aus 14 Thln. Oel und 1 Thl. Alkohol, die obere dünnflüssige aus 23 Thln. Alkohol und 1 Thl. Oel. Die noch mit Alkohol durchdrungene Masse wurde ausgepresst und dadurch noch eine bedeutende Menge Oel erhalten, auf dem eine Alkoholschicht schwamm. Von diesem dritten Oel und dem vorigen zweiten wurde der Alkohol abdestillirt. Sonach war das Oel in vier Fractionen gewonnen, nämlich 1) das warm gepresste, 2) das mit Alkohol verdrängte und in Lösung gebliebene, 3) das mit Alkohol verdrängte nicht gelöste, die untere Schicht bildende, 4) das aus dem Rückstande von 2. ausgepresste. Diese vier Fractionen zeigten eine ungleiche Wirkung auf die Haut, am stärksten war die Röthung bei der aus der alkoholischen Lösung erhaltenen, viel schwächer bei der unter diesem befindlichen Oelschicht, am schwächsten bei den durch Pressen erhaltenen Oelen.

Das durch Pressen gewonnene Crotonöl liess sich mit Natronlauge leicht verseifen. Die gebildete braune Seife enthielt von festen Fettsäuren Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure. Oelsäure liess sich nicht nachweisen, statt ihrer aber wenigstens zwei andere Säuren, deren Zusammensetzung zwischen die Formeln $C_{34} H_{32} O_4$ und $C_{20} H_{18} O_4$ fiel. In der fast schwarzen Unterlauge fanden sich crotonsaures und angelicasaures Natron nebst Glycerin und anderen Substanzen. Die beim Erkalten festgewordene Seife der ersteren Säuren wurde mit Kochsalzlösung gewaschen und das Waschwasser der Unterlauge beigemischt. Beim Uebersättigen der letzteren mit Weinsäure entfärbte sie sich fast ganz unter Abscheidung gelber Flocken, eines Zersetzungsproducts von einem später zu erwähnenden Körper, die zu einer schwarzen harzigen Masse zusammenflossen. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde destillirt, das ein Gemenge von Crotonsäure, Angelicasäure und Salzsäure enthaltende Destillat mit Baryt neutralisirt, zur Trockne gebracht und der Rückstand abermals mit verdünnter Weinsäurelösung der Destillation unterworfen. Zuerst destillirte Crotonsäure mit dem Wasser, später legte sich die Angelicasäure im Halse der Retorte kry-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV. S. 1 ff.

stallinisch an; das flüssige Destillat wurde so oft mit Baryt gesättigt und das Barytsalz mit Weinsäure zersetzt, bis sich das Uebergehende von Salzsäure frei zeigte. Schliesslich neutralisirte man nochmals mit Baryt, entfernte den Ueberschuss mit Kohlensäure, filtrirte, dampfte zur Trockne ein und zersetzte den Rückstand durch Erhitzen mit starker Phosphorsäure. Beim Erkalten schied sich die Crotonsäure an der Oberfläche ab, so dass sie abgenommen werden konnte.

Die Crotonsäure, $C_8H_6O_4$ oder $HO . C_8H_5O_3$, ist ein farbloses, öliges, nicht auffallend scharf riechendes Liquidum. Sie wird selbst unter 0° noch nicht fest, löst sich ziemlich leicht in reinem aber nicht in salzhaltigem Wasser. Beim vorsichtigen Erhitzen mit Kalihydrat giebt sie unter Entwickelung von Wasserstoffgas Essigsäure nach der Gleichung:

$$C_8H_6O_4 + 2KO . HO = 2(KO . C_4H_3O_3) + 2H.$$

Sie bildet in der Oelsäurereihe das Zwischenglied zwischen der Angelica- und der Acrylsäure. Das Kali- und Natronsalz der Crotonsäure ist zerfliesslich, das Barytsalz eine in Wasser leicht lösliche amorphe Masse, die nach der Säure riecht, das Magnesiasalz ist etwas schwerer löslich.

Durch Doppelzersetzung erhält man mit den meisten Metallsalzen Niederschläge, die fast alle nach der Säure riechen. Das durch directe Verbindung dargestellte Silbersalz ist $AgO . C_8H_5O_3$.

Man schrieb die arzneilichen Wirkungen des Crotonöls früher der darin enthaltenen Crotonsäure zu, allein nach Schlippe's Versuchen röthet diese die Haut so wenig wie sie purgirend wirkt. Es ist schon oben kurz erwähnt, dass die erstere Wirkung einem andern Bestandtheil des Samens, nämlich dem sogenannten Crotonol, zukommt, dem die Fettsäuren gleichsam nur als Träger dienen. Man erhält das Crotonol, dessen Formel nach Schlippe $= C_{18}H_{14}O_4$, auf folgende Weise: Crotonsamen wird mit Alkohol ausgezogen und das dadurch gewonnene Crotonöl mit soviel einer alkoholischen Natronlösung geschüttelt, dass eine Emulsion entsteht. Nachdem diese einige Stunden gelinde erwärmt worden, setzt man Wasser oder Kochsalzlösung zu, was die Abscheidung einer Oelschicht auf der Oberfläche bewirkt. Man entfernt dies Oel mittelst Filtrirens durch ein mit Wasser genässtes Filter. Aus dem Filtrate scheidet sich durch Zusatz von Wasser und Salzsäure ein zweites Oel ab, welches in kalter alkoholischer Lösung mit frischgefälltem Bleioxydhydrat versetzt wird, wodurch ein flockiger später zusammenklebender Niederschlag entsteht. Ist die saure Reaction der Flüssigkeit völlig gehoben, so wird viel Wasser und ein wenig Natron zugesetzt, wodurch sie milchig wird. Nach einiger Zeit tritt Klärung ein mit Absonderung eines klaren untersinkenden Oels. Oefters ist zu diesem Zwecke ein grösserer Zusatz von Chlorcalcium nöthig. Das abgeschiedene Oel wird nun auf einem nassen Filter mit Wasser gewaschen, dann in Aether gelöst, die Lösung mit Wasser geschüttelt, der Aether abgehoben und im Vacuum verdunstet. Dabei bleibt das Crotonol als eine farblose oder hellgelbe, an Consistenz dem Terpentin gleichende Masse zurück. Es riecht schwach eigenthümlich, ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, lässt sich selbst in einem Kohlensäurestrome mit Wasser nicht destilliren. Durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge wird es zersetzt und in eine braune harzige Masse verwandelt, die gar nicht mehr scharf ist. Selbst ein längeres

Kochen mit Wasser verträgt das Crotonol nicht, um so weniger, wenn dasselbe etwas Schwefelsäure enthält. Geschieht das Kochen im Destillationsapparat, so gehen zu Anfang einige Tropfen eines farblosen moderig riechenden Oels über, darauf kommt ein schwarzes geruchloses Oel, und in der Retorte scheidet sich ein schwarzer harzartiger Körper aus.

Als Schlippe den alkoholischen Auszug des Crotonsamens zur Entfernung des Alkohols nach Zusatz von Wasser verdunstete, so trübte sich letzteres beim Erkalten und setzte eine schmutzig gelbe krystallinische Substanz ab. Dieser Körper wird bei Verseifung des Crotonöls zersetzt und liefert das schon früher erwähnte schwarze Harz. Es ist nicht weiter untersucht, vielleicht bildet es den purgirend wirkenden Stoff des Crotonsamens.

Brandes[1]) glaubte im Crotonsamen ein Alkaloid aufgefunden zu haben, welches er Crotonin nannte. Zur Darstellung desselben soll der alkoholische Auszug des Samens zur Entfernung des Weingeistes destillirt, der Rückstand mit Wasser gemischt und mit Magnesia digerirt werden. Den Bodensatz filtrirt man ab und behandelt ihn mit heissem Alkohol, bei dessen Erkalten sich das Crotonin abscheidet. Nach Weppen's Versuchen ist das Crotonin nichts als eine Magnesiaseife des Crotonöls.

Die Untersuchungen über den Crotonsamen können noch nicht als geschlossen betrachtet werden. Ueber den flüchtigen Stoff, der sich beim Pressen und Erwärmen desselben entwickelt, weiss man namentlich gar nichts Bestimmtes. *Wp.*

Croupiöl, Touloucinaöl. Ein fettes Oel, welches aus dem Samen von *Carapa Toloucina* Guill., eines über 20 Fuss hohen Baumes auf der Goldküste gewonnen wird. Die Samen werden zuerst getrocknet und dem Rauch ausgesetzt, dann gestossen, mit Wasser ausgekocht, wo das Oel sich abscheidet, und gesammelt wird. Das Oel ist bitter, was von einem fremden basische Eigenschaften zeigenden Stoff herrühren soll, es riecht widerlich, löst sich vollständig in Aether, wird aber durch Alkohol in zwei Theile getrennt, der feste Theil nebst der bittern Substanz löst sich auf, ein flüssiges Oel bleibt ungelöst. Das Croupiöl wird von den Eingeborenen der westafrikanischen Küste als Heilmittel gegen Bandwurm und Eingeweidewürmer, ausserdem als Brennmaterial benutzt. *Fe.*

Crownglas s. unter Glas 1. Aufl. Bd. III, S. 750.

Crucilith s. unter Staurolith 1. Aufl. Bd. VII, S. 195.

Crucit, Crucilith s. Chiastolith.

Cruor, Blutkuchen s. unter Blut Bd. II, 2, S. 107.

Crusta inflammatoria, Entzündungskruste, Speckhaut. Unter gewissen Bedingungen ist die Oberfläche des Blutkuchens bis auf wechselnde Tiefe nicht roth, sondern graulich oder auch wohl gelblich weiss, und zugleich in einzelnen Fällen napfförmig ausgehöhlt; dies ist die sogenannte Speck- oder Entzündungshaut, die die Aerzte

---

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. IV, S. 160 ff.

früher als ein charakteristisches Symptom bei Entzündungskrankheiten ansahen, deren Bildung aber nicht von einer chemischen Aenderung des Blutes, sondern von physikalischen Verhältnissen abhängig ist. Die Speckhaut entsteht dadurch, dass die Gerinnung des Faserstoffs erst dann erfolgt, wenn sich die Blutkörperchen vermöge ihrer Eigenschwere bereits bis auf eine gewisse Tiefe der Flüssigkeit gesenkt haben. Senken sich die Blutkörperchen bald unter das Niveau der Flüssigkeit, ehe das Fibrin sich auszuscheiden beginnt, so wird der obere Theil des geronnen Fibrins natürlich keine rothen Blutkörperchen einschliessen, also weissgrau erscheinen, und sich stärker contrahiren als der untere blutkörperchen-haltende Theil (daher die gewöhnliche schüsselförmige Vertiefung mit übergreifenden Rändern). Man kann nicht ohne Weiteres behaupten, dass die Bildung der Speckhaut durch eine wirklich verspätete Gerinnung des Faserstoffs in allen Fällen bedingt sei, denn ebenso gut kann sie durch eine rascher wie gewöhnlich erfolgende Senkung der Blutkörperchen, z. B. bei blutkörperchenarmen Blut, veranlasst werden. *G.-B.*

Cryolith s. Kryolith.

Cryptidin. Eine organische Base, im Steinkohlentheer enthalten. Von Gr. Williams[1]) (1856) zuerst dargestellt. Formel: $C_{22} H_{11} N$, sie ist dem Chinolin ($C_{18} H_7 N$) homolog und metamer mit Aethylchinolin oder Methyllepidin. Das Cryptidin findet sich in dem Theil der Basen des Steinkohlentheers, welcher bei etwa 274° C. siedet (s. unter Steinkohlen 1. Aufl. Bd. VIII, S. 253). Das Destillat ist ein Gemenge von Cryptidin mit Lepidin und Chinolin; um diese Basen zu trennen, versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid und trennt den Niederschlag durch wiederholte Krystallisation aus kochendem Wasser und Auswaschen mit Aetherweingeist. Das Doppelsalz hat die Formel $C_{22} H_{11} N . HCl . Pt Cl_2$. Weiter ist von dieser Base nichts bekannt. *Fe.*

Crystallin s. Krystallin, syn. Anilin.

Cuban nannte Breithaupt[2]) ein derbes aber deutlich hexaëdrisch spaltbares Mineral, für welches C. Rammelsberg[3]) die Formel $Cu_2 S . Fe_2 S_3 . 2 FeS$ aufstellte. Das Mineral hat eine Mittelfarbe zwischen messinggelb und speisgelb, schwarzen Strich und Metallglanz, die Härte ist 4,0 und das specif. Gewicht 4,0 bis 4,2. Vor dem Löthrohre ist es leicht schmelzbar und verhält sich im Uebrigen wie der Kupferkies. Es findet sich bei Bacuranao auf der Insel Cuba. Da man aus der Analyse Scheidthauer's[4]) auch die Formel des Buntkupferkieses berechnen kann, mit der Annahme, dass eine gewisse Menge von FeS als Stellvertreter von $Cu_2 S$ vorhanden sei, so sprach sich Kenngott[5]) dafür aus, dass der Cuban eine eisenreiche Varietät des Buntkupferkies sei, nämlich $3 Cu_2 S . Fe_2 S_3 + 2 (3 FeS . Fe_2 S_3)$. Neuere Untersuchungen dieses Minerals von J. L. Smith[6]), Eastwick,

[1]) Transact. Roy. Soc. of Edinb. T. XXI, [3.] p. 377; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 355; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 537. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 325. — [3]) Dessen. 2. Suppl. S. 40. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXIV. S. 280. — [5]) Uebers. 1844 bis 1849, S. 236. — [6]) Sillim. Amer. Journ. T. XVIII, p. 381.

Magee und Stevons[1]) ausgeführt, ergaben jedoch andere Verhältnisse, mehr Schwefel, nahezu 1 Aeq. Cu, 2 Fe und 4 S. Auch C. Rammelsberg[2]) zeigte, dass bei diesen Mineralen sehr abweichende Verhältnisse vorkommen, welche zu sehr verschiedenen Formeln führen. *K.*

Cubeba Clusii Miq. Die Früchte des schwarzen Pfeffers von West-Afrika, *Piper caudatum* genannt, enthalten Piperin und nicht Cubebin (Stenhouse[3]), sind daher wohl als Pfeffer, und nicht als Cubeben zu bezeichnen.

Cubebēn. Isomere Modification des Cubebenöls (s. d. Art.).

Cubebencamphor. Ein aus dem Cubebenöl sich ausscheidendes Stearopten, welches in Rhomboëdern krystallisirt; nach Blanchet und Sell's Analysen berechnet sich die Formel $C_{30}H_{26}O_2$ oder $C_{40}H_{33}O_3$[4]). Dasselbe riecht schwach nach Cubeben, schmeckt camphorartig kühlend, hat ein specif. Gewicht von 0,926, schmilzt bei 68° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse; bei 150° C. siedet es, und destillirt unzersetzt. Der Cubebencamphor ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Die alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl ab.

Der Cubebencamphor löst sich zum Theil in siedender Kalilauge; auch in concentrirter Schwefelsäure ist er löslich, indem er damit eine gepaarte Verbindung einzugehen scheint. Salpetersäure verwandelt ihn in ein braunes Harz, Chlor in eine klebrige Materie.

Der Cubebencamphor ist von dem Cubebin wesentlich verschieden. *G.-B.*

Cubebenöl[5]). Wenn man Cubeben mit Wasser destillirt, so erhält man ein farbloses ätherisches Oel von camphorartig-gewürzhaftem Geschmack und aromatischem Geruch. Das Oel ist dickflüssig, hat ein specif. Gewicht von 0,920 bis 0,936 (Hess), und siedet bei 250° bis 260° C., wobei aber ein Theil desselben zersetzt wird. In Berührung mit der atmosphärischen Luft verdickt es sich und verharzt allmälig. Es lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Mit concentrirter Schwefelsäure scheint das Cubebenöl eine gepaarte Säure zu geben. Lässt man durch rectificirtes Cubebenöl Salzsäuregas streichen, so färbt es sich erst braun und verwandelt sich dann in einen Krystallbrei. Durch Auspressen desselben und Umkrystallisiren erhält man schiefe Prismen, $C_{30}H_{24}, 2HCl$, welche geschmack- und geruchlos, sehr löslich in Alkohol sind und bei 131° C. schmelzen. Diese Krystalle lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Beim Stehen setzt das Cubebenöl nicht selten Cubebencamphor (s. d. Art.) ab, der bei der Destillation des Oels mit den letzten Partien übergeht.

---

[1]) Dana's system. of min. T. II, p. 68. — [2]) Dessen Handb. d. Mineralchemie S. 118. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 106.

[4]) Die Zahlen sind:

	Gefunden	Berechnet	
	—	$C_{30}H_{26}O_2$	$C_{40}H_{33}O_3$
Kohlenstoff	80,1	81,1	80,8
Wasserstoff	11,6	11,7	11,1

[5]) Müller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. II, S. 90. — Blanchet u. Sell, ebendas. Bd. VI, S. 294. — Winckler, ebendas. Bd. VIII, S. 203. — Soubeiran et Capitaine, Journ. de pharm. 1840; im Auszuge: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 311. — Aubergier, Revue scientif. T. IV, p. 220. — Brooke, Annal. of philos. new ser. T. V, p. 450.

Ueber Schwefelsäure destillirt, erleidet es eine molekulare Umlagerung und verwandelt sich in das isomere Cubebēn. Es lenkt den polarisirten Lichtstrahl viel schwächer ab als das Cubebenöl selbst.

G.-B.

Cubebensamen[1]), vom indischen Cubab, die beerenartigen kurzgestielten Früchte des auf Java einheimischen *Piper Cubeba* L. Getrocknet rundliche schwarzgraue Beeren von der Grösse des Pfeffers, einen harten weissen öligen Samen einschliessend. Sie riechen gewürzhaft pfefferartig, und schmecken scharf und bitter. Die Cubeben wurden von Trommsdorf, Vauquelin und Monheim analysirt. Nach Letzterem enthalten sie: grünes flüchtiges Oel 2,5; gelbes flüssiges Oel 1,0; Cubebin 6,0; balsamisches Harz 1,5; wachsartigen Stoff 3,0; Extractivstoff 6,0; Chlornatrium 1,5; Holzfaser 64,0. Sie werden in der Heilkunde angewendet. *G.-B.*

Cubebin[2]). Bestandtheil der Cubeben. Die Analysen desselben von Soubeiran und Capitaine führen zu der allerdings jeder Controle entbehrenden Formel: $C_{34} H_{16} O_{10}$.

Zu seiner Darstellung zieht man das bei der Bereitung des ätherischen Cubebenöls zurückbleibende Mark mit Alkohol aus, löst das alkolische Extract in wässerigem Aetzkali auf, wäscht das niedergefallene Cubebin mit Wasser und reinigt es durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol. Riegel erhielt Cubebin bei der Bereitung des *Extract. Cubebar. aeth.* im Verdrängungsapparate durch Aether und freiwillige Verdunstung der ätherischen Tinctur an einem sehr kühlen Orte. Es schied sich eine Menge mit Oel und Harz gemischter Krystalle aus, die durch Kochen mit Essigsäure, worin nur das Cubebin sich löste, und kochend heisses Filtriren gereinigt wurden. Oder er behandelte die krystallinische Masse mit Kalilösung und löste das rückständige Cubebin in Alkohol. Schuck stellte das Cubebin dar durch Ausziehen der mit $1/6$ Aetzkalk gemischten Cubeben mit Weingeist, Behandeln des Abdampfrückstandes des weingeistigen Extracts mit verdünntem Kali, Lösen des Rückstandes in Weingeist, Entfärben mit Thierkohle und Krystallisirenlassen. Er erhielt von 17 Unzen Cubeben 15 Gran. Cubebin.

Das Cubebin krystallisirt in kleinen gruppenförmig vereinigten Nadeln, ist weiss, geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 120° C. (Schuck) und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser und kaltem Alkohol ist es kaum löslich; 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 12° C. 1,31 Thle., 100 Thle. Alkohol von 82° C. lösen nur 0,70 Thle. Cubebin; in der Siedhitze nimmt der Alkohol so viel davon auf, dass die Flüssigkeit beim Erkalten breiartig erstarrt. Aether löst bei 12° C. 3,75 Procent auf, beim Erwärmen noch mehr. Das Cubebin ist ausserdem löslich in Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zuerst schön hellroth, fast wie Salicin, gefärbt, welche Farbe aber später mehr carmoisin wird.

---

[1]) Trommsdorff, dessen Journ. Bd. XX, S. 69. — Vauquelin, Journ. de pharm. 1820, T. VI, p. 309. — Monheim, Journ. de chim. méd. 1835, Bd. XI, S. 352. — Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 106.

[2]) Soubeiran et Capitaine, Journ. de pharm. Juin 1839, p. 355; im Auszuge: Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 190. — Riegel, N. Jahrb. f. Pharm. Bd. VIII, S. 96. — Schuck, N. Repertor. f. d. Pharm. Bd. I, S. 213.

Verbindungen des Cubebins sind ebenso wenig dargestellt, als seine Zersetzungsproducte untersucht sind. *(Wl.) G.-B.*

Cubicit, syn. Analcim.

Cubilos, *Cubilose* nennt Payen[1]) einen Bestandtheil der Salangana- oder indianischen Vogelnester (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 58), welcher die allgemeinen Eigenschaften der neutralen Eiweissstoffe zeigt.

Cuboicit, syn. Chabacit.

Cuboit, syn. Analcim und auch Sodalith.

Cucumis. Die Früchte von *C. Colocynthis* sind die Coloquinten (s. d. Art.).

Die Melonen (*C. melo*) sind von Payen[2]) untersucht, sie enthalten die gewöhnlichen Pflanzenstoffe. Die Wurzel dieser Pflanze ist von Torosiewicz[3]) untersucht, sie enthält angeblich einen brechenerregenden Stoff Melonenemetin; sie giebt 6,4 Proc. Asche, wovon etwa 5 Proc. in Wasser lösliche Salze, 95 Proc. unlösliche Substanzen.

Die Früchte von *C. prophetarum* enthalten nach Winckler einen Bitterstoff, der nach Walz[4]) im Wesentlichen ein Harz ist, Prophetinharz von ihm genannt, dieses soll die Formel $C_{46}H_{36}O_{14}$ haben, und ist es ihm nach seiner Angabe wie bei so vielen anderen Körpern gelungen es zu spalten in Propheterin oder Propheteïn, $C_{40}H_{30}O_8$, und ein Kohlenhydrat (Traubenzucker).

Cucurbita. Die Frucht von *C. lagenaria* soll, nach Marquardt[5]), durchschnittlich 6 Proc. Zucker enthalten, und in Ungarn auf Zucker benutzt werden. Die Samen enthalten ein mildes fettes Oel.

Die Wassermelone (von *C. citrullus*) ist von Landerer[6]) untersucht; Lenoble[7]) fand darin 3 Zucker, 30 Rückstand, 67 Wasser. *Fe.*

Cudbear, Cutbear, syn. Persio (s. Bd. VI, S. 144).

Culebrit nannte Brooke[8]) ein dem Riolith ähnliches Mineral von Culebras in Mexiko, welches aus Selenzink und Schwefelquecksilber bestehen soll.

Culilabanöl, Culilawanöl, das durch Destillation mit Wasser aus der Rinde des auf den Molukken einheimischen *Laurus Culilaban* oder *Culilawan* gewonnene ätherische Oel. Es ist farblos, riecht nach Cajeputöl und Nelkenöl, ist schwerer als Wasser, wird durch Salpetersäure und mit rother Farbe gelöst, Wasser fällt aus dieser Lösung ein ziegelrothes Harz (Schloss[9]). *Fe.*

Culytin syn. Wismuthblende.

---

[1]) Compt. rend. T. XLIX, p. 528; Buchn. N. Repert. Bd. IX, S. 56. — [2]) Journ. de chim. et méd. (1827). T. III; Buchn. Repert. Bd. XXVI, S. 477. — [3]) Ebendas. Bd. XLV, S. 1. — [4]) Neues Jahrbr. f. Pharm. Bd. XI, S. 21. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 500. — [6]) Buchn. Repert. Bd. LXVI S. 104. — [7]) Journ. de pharm. [3.] T. XX, p. 356. — [8]) Glocker's Grundriss d. Min. S. 285. — [9]) Trommsdorff's N. Journ. Bd. VIII, 2. S. 106.

Cumaramin. Eine organische Base, durch Reduction von Nitrocumarin dargestellt. Formel: $C_{18}H_7NO_4$, vielleicht $\left.\begin{matrix}C_{18}H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Diese Base ist von Chiozza und Frapolli[1]) dargestellt und untersucht; sie wird nur durch Einwirkung von Eisen und Essigsäure auf Nitrocumarin erhalten; man setzt letzteres zu dem Gemenge von Eisen mit Essigsäure, erwärmt im Wasserbade und lässt die Masse 24 Stunden aufeinander einwirken; man filtrirt dann von Eisenoxyd ab und dampft das Filtrat ein; während des Eindampfens scheiden sich wiederholt neue Mengen Eisenoxyd ab, weshalb man wiederholt filtriren muss; beim Erkalten der concentrirten heiss filtrirten Lösung scheiden sich dann gelbe Nadeln von Cumaramin ab. Um weiter Cumaramin zu erhalten, kocht man das ausgeschiedene und abfiltrirte Eisenoxyd mit Alkohol aus und verdampft die Lösung. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei jedoch, wie es scheint, immer etwas Cumaramin sich zersetzt, erhält man die Base in prismatischen röthlich gelben, oft 6 bis 8 Centimeter langen Nadeln; sie lösen sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, eben so in Alkohol, eine siedend gesättigte alkoholische Lösung gesteht beim Erkalten; im Aether ist die Base fast unlöslich. Sie schmilzt zwischen 168° bis 170°C. und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in gelben Blättchen; bei starkem Erhitzen destillirt das Cumaramin unter Bräunung als ein schweres Oel über, das zu gelben Krystallen erstarrt, die durch eine kleine Menge eines dem Anilin ähnlichen riechenden Oels verunreinigt sind.

Das Cumaramin wird durch Kochen mit Aetzlauge rasch zersetzt; die so erhaltene Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Säuren einen braunen flockigen Niederschlag.

Das Cumaramin bildet mit Chlorwasserstoffsäure ein leicht lösliches in Blättchen krystallisirendes Salz, welches mit Platinchlorid einen gelben in Wasser unlöslichen Niederschlag, $C_{18}H_7NO_4 . HCl . PtCl_2$, giebt.

Fe.

Cumarin, Coumarin, Cumarylige Säure, Tonkacampher, Tonkabohnenstearopten. Ein flüchtiger aromatischer sauerstoffhaltender Körper. Formel: $C_{18}H_6O_4$. Das Cumarin wurde zuerst von Vogel[2]) in den Tonkabohnen beobachtet, aber für Benzoësäure gehalten; Guibourt[3]) zeigte, dass es eine eigenthümlich Substanz sei; es wurde dann von Boullay und Boutron-Charlard[4]) untersucht; Delalande[5]) gab ihm die Formel $C_{18}H_7O_4$; Gerhardt berechnete aus Delalande's Resultaten selbst die Formel $C_{18}H_6O_4$, welche dann auch durch die Untersuchung von Bleibtreu[6]) u. A. als richtig bestätigt wurde. Henry[7]) hatte die Formel $C_{20}H_6O_4$ berechnet. Das Cumarin wurde zuerst von Vogel und Guibourt in den Tonkabohnen (von *Coumaruma odorata* Aubl., *Dipterix od.* Wild.) aufgefunden, dann von Fontana und Guillemette[8]) in dem Steinklee (*Melilotus offici-*

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 252; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 342; Cimento T. I, p. 414. — [2]) Gilbert's Annal. Bd. LXIV, S. 161. — [3]) Histoire des drogues simples. — [4]) Journ. de pharm. T. XI, p. 480. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VI, p. 343; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 332. — [6]) Ebendas. Bd. LIX, S. 177. — [7]) Journ. de pharm. T. XXI, p. 272. — [8]) Journ. de pharm. T. XXI. p. 172; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 324.

nalis) gefunden, später von Bleibtreu in dem Waldmeister (*Asperula odorata*), welches Vorkommen Kossmann[1]) angegeben hatte, ohne aber die Identität des Präparats mit Cumarin bestimmt nachzuweisen. Cumarin findet sich ausserdem in dem *Anthoxanthum odoratum* (Bleibtreu), in dem Kraut von *Orchis fusca* (Bley[2]), in der Frucht von *Myroxylon toluiferum* (Leroy[3]); nach Kletzinsky[4]) enthalten die Datteln 0,1 Proc. unreines Cumarin. Auf den trockenen Blättern von *Liastris odoratissima*, einer in den vereinigten Staaten häufigen Pflanze findet man oft Cumarin in kleinen glänzenden Krystallnadeln (Procter[5]). Dass die auf den Vanilleschoten sich findenden Krystalle Cumarin seien, vermuthet Gobley; es fehlt hier noch der Beweis; ebenso ist die Richtigkeit der Angabe von Kittel[6]) festzustellen, dass in der Rinde der Weichselhölzer (von *Prunus mahaleb*) Cumarin enthalten und diese Substanz die Ursache des Geruchs sei. In den Fahamblättern von *Angraecum fragrans* (einer zur Familie der Orchideen gehörenden Pflanze von der Insel St. Maurice) fand Gobley[6]) eine Substanz, die er für Cumarin hält; sie enthält aber 76,1 Kohlenstoff und 4,1 Wasserstoff (entsprechend nahe der Formel von Henry, $C_{20}H_6O_4$, s. oben) und schmilzt bei 120° C.; gleichen Schmelzpunkt und nahe zu die gleiche Zusammensetzung zeigt das aus Melilotus dargestellte Cumarin, während das eigentliche Cumarin bei 50° C. schmilzt und, nach Delalande und Bleibtreu, 74,0 Kohlenstoff auf 4,1 Wasserstoff enthält. Es fragt sich, ob die Verschiedenheit hier in Unreinigkeiten bedingt ist, oder ob verschiedenartige Körper vorliegen.

Aus den gepulverten Tonkabohnen erhält man das Cumarin, nach Boullay und Boutron-Charlard, indem man sie mit Aether auszieht, den Auszug verdampft und das neben Fett zurückbleibende Cumarin in Weingeist von 84 Proc. auflöst. Die beim Verdampfen der Lösung erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. — Das wässerige Destillat der Bohnen setzt nach 24 Stunden ebenfalls Krystalle von Cumarin ab.

Nach den Erfahrungen von Gössmann[7]) werden die zerschnittenen Bohnen am besten zwei Mal mit dem gleichen Volumen 80grädigen Alkohols längere Zeit bei einer dem Siedpunkte nahen Temperatur digerirt; die Flüssigkeit wird abfiltrirt und so viel Alkohol abdestillirt, bis sie anfängt sich zu trüben, worauf man das vierfache Volumen Wasser zusetzt; das Cumarin scheidet sich hier krystallinisch ab. Man erhitzt dann zum Sieden und filtrirt durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter, wobei das Fett zurückbleibt, aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten reines Cumarin, der Rest beim Eindampfen der Mutterlauge. 1000 Grm. Tonkabohnen geben so 14 Grm. Cumarin (Eastwick).

Nach Bleibtreu werden die zerschnittenen Bohnen mit Alkohol von 90 Proc. ausgezogen, die Flüssigkeit wird abdestillirt, und aus dem

---

[1]) Ebendas. Bd. LII, S. 387; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 55. — [2]) Archiv d. Pharm. [3.] Bd. XCII, S. 32; Pharm. Centralbl. 1858, S. 827. — [3]) Journ. de pharm. [3.] T. II, p. 37. — [4]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 534. — [5]) Chem. Centralbl. 1860, S. 896. — [6]) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. Bd. VII, S. 12. — [7]) Journ. de pharm. [3.] T. XVII, p. 348; Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 286; Pharm. Centralbl. 1850, S. 460. — [8]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 66; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 192; Chem. Centralbl. 1856, S. 478.

syrupartigen Rückstand krystallisirt unreines Cumarin, das durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt wird.

Guillemette stellte das Cumarin aus den getrockneten Spitzen des blühenden Steinklees dar, indem er sie in einem Verdrängungsapparate mit Alkohol von 88 Proc. extrahirte, den Alkohol von der Tinctur abdestillirte, und den Rückstand der freiwilligen Verdunstung überliess, wo sich zuerst auf der Oberfläche eine fettige halbfeste Materie abscheidet, nach deren sorgfältigem Hinwegnehmen und Verdunsten im Wasserbade sich nadelförmige Krystalle von Cumarin absetzen, die durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren farblos werden.

Um aus Waldmeister Cumarin darzustellen, wird das lufttrockene kurz vor oder während der Blüthe gesammelte Kraut mit 85grädigem Alkohol digerirt, die Flüssigkeit abgepresst und abdestillirt; schon aus den letzten mehr wässerigen Theilen des Destillats scheiden sich nach einiger Zeit wenige Krystallflocken ab; das Cumarin ist aber hauptsächlich in dem Destillationsrückstande enthalten, dieser wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung filtrirt und mit Aether geschüttelt; die abgesonderte ätherische Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen eine gelbe Substanz, in welcher sich nach einiger Zeit viele Krystalle abscheiden. Diese Nadeln werden in kochendem Wasser gelöst und daraus wiederholt umkrystallisirt, bis sie rein weiss sind.

Aus dem frischen Kraut von *Orchis fusca* wird Cumarin durch Auspressen des Saftes und Behandeln des Rückstandes mit Weingeist von 0,897 erhalten; der Auszug wird dann mit dem ausgepressten Pflanzensaft gemischt, abfiltrirt und der Weingeist abdestillirt, worauf beim langsamen Verdunsten in dem syrupartigen Rückstand Cumarin krystallisirt, das durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt wird. 1000 Thle. frisches Kraut geben 2,5 Thle. Cumarin.

Das Cumarin ist farblos, es krystallisirt in kleinen rectangulären Blättchen oder in etwas grösseren dickeren Säulen mit etwas abgerundeten Flächen, die Krystalle gehören wahrscheinlich zum rhombischen Systeme (de la Provostaye[1]). Es riecht gewürzhaft, beim Zerreiben zwischen den Fingern etwas nach bitteren Mandeln (Gobley), es hat einen warmen und reizenden Geschmack; nach Gobley schmeckt das Cumarin aus Tonkabohnen rein bitter, während das aus *Melilotus* und *Angraecum* dargestellte Präparat zuerst bitter dann stechend schmeckt. Es hat einen glatten Bruch, ist sehr hart, kracht zwischen den Zähnen, ist schwerer als Wasser. Es ist wenig löslich in kaltem (nach Buchner bei 15° C. in 400 Thln.), leichter in heissem Wasser (in 45 Thln. bei 100° C.) Mit wenig Wasser gekocht, schmilzt es zu einer harten Masse. Alkohol und Aether so wie fette und flüchtige Oele lösen es leicht.

Das Cumarin schmilzt bei 40° C. (Kossmann), bei 50° C. (Buchner, Delalande), nach Gobley liegt der Schmelzpunkt nur wegen beigemengten Fetts so niedrig, das reine Cumarin schmilzt, nach ihm, erst bei 120° C. Das geschmolzene Cumarin bildet nach dem Erkalten eine undeutlich krystallinische Masse. Es verflüchtigt sich schon beim Sieden mit Wasser, für sich siedet es bei 270° C. und sublimirt in weissen krystallinischen Nadeln; der Dampf riecht nach bitte-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VI, p. 352.

ren Mandeln und soll stark auf das Gehirn einwirken. An der Luft erhitzt, entzündet sich das Cumarin leicht.

Das Cumarin ist neutral, es löst sich aber in verdünnten Säuren etwas leichter als in Wasser, ohne sich mit denselben zu verbinden, es verbindet sich auch nicht mit Basen. Seine wässerige Lösung wird durch essigsaures Blei und andere Metallsalze nicht gefällt. Bleiessig soll die wässerige Lösung fällen. Das feste Cumarin wirkt in grösseren Gaben narkotisch. Es geht eingenommen unverändert in den Harn über (Hallwachs).

Verwandlungen des Cumarins. 1) Chlor oder Brom bringen bei ihrer Einwirkung auf Cumarin weisse krystallinische Verbindungen hervor, die nicht weiter untersucht sind.

2) Concentrirte Chlorwasserstoffsäure verändert das Cumarin selbst beim Kochen nicht.

3) Durch Jod. Eine weingeistige Jodlösung verwandelt das Cumarin in eine bronzefarbige Substanz.

4) Durch Antimonsuperchlorid. Wird eine Auflösung des Antimonsuperchlorids in Salzsäure mit Cumarin versetzt und erhitzt, so entwickeln sich kleine Gasbläschen und beim Erkalten scheidet sich eine gelbe krystallinische Substanz ab, deren empirische Formel nach nicht genau übereinstimmenden Analysen zu $C_{36}H_{14}O_8Cl_6Sb$ von Delalande angegeben wird, vielleicht $2(C_{18}H_6O_4) + SbCl_5 . 2\,HCl$ ist. Enthält aber der Körper, wie angegeben wird, Antimonchlorür, so müsste darin ein gechlortes Cumarin sein, was nicht nachgewiesen ist. Der Körper zersetzt sich in der Wärme, bei Einwirkung von Wasser wird er flüssig und es scheiden sich neben einem weissen Pulver weisse Nadeln ab; ob diese unverändertes Cumarin sind, ist nicht untersucht.

5) Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Cumarin in der Wärme sogleich zersetzt, unter Abscheidung von Kohle.

6) Durch Salpetersäure. Wird das Cumarin in kalter concentrirter Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht gebracht, so löst es sich schon in der Kälte, ohne starke Entwickelung von salpetriger Säure, aber unter Erwärmung der Flüssigkeit, es bildet sich hier Nitrocumarin: $C_{18}H_5(NO_4)O_4$ (Bleibtreu); wird die Flüssigkeit anhaltend erwärmt, so bildet sich, selbst bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure, Pikrinsäure.

7) Kalilauge löst das Cumarin leicht, aus der gelb gefärbten Lösung scheiden Säuren das unveränderte Cumarin ab; mit ganz concentrirter Kalilauge gekocht oder mit wasserhaltendem Kalihydrat bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt, verwandelt das Cumarin sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cumarinsäure ($C_{18}H_8O_6$, s. unten). Beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung wandelt sich das Cumarin auch in Cumarinsäure um, aber sehr langsam.

Wird Cumarin mit Kalihydrat zum Schmelzen erhitzt, so wandelt es sich in Salicylsäure um; nach Bleibtreu bildet sich hierbei kohlensaures Salz, während Wasserstoffgas entweicht, dem eine geringe Menge Phenylhydrat beigemengt ist, entstanden durch Zersetzung von etwas Salicylsäure. Nach Delalande entwickelt sich bei der Umwandlung des Cumarins in Salicylsäure ein gewürzhaft riechender brennbarer

Kohlenwasserstoff. Nach Chiozza entsteht hierbei neben salicylsaurem wahrscheinlich essigsaures Salz:

$$\underbrace{C_{18}H_6O_4}_{\text{Cumarin}} + 2(KO.HO) + 2HO = \underbrace{KO.C_{14}H_5O_5}_{\text{Salicyls. Kali}} + \underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Kali}} + 2H.$$

Abkömmlinge des Cumarins.

Nitrocumarin.

Von Delalande zuerst dargestellt, später auch von Bleibtreu untersucht. Formel: $C_{18}H_5(NO_4)O_4$. Da Salpetersäure in der Hitze das Cumarin in Pikrinsäure verwandelt, so muss man zur Darstellung der Nitroverbindung das Cumarin in die kalte rauchende Säure so langsam eintragen, dass die Flüssigkeit sich nicht stark erwärmt; sie wird dann mit Wasser versetzt, worauf Nitrocumarin als ein schnell zu Boden sinkender käsiger Niederschlag sich abscheidet, welcher mit kaltem Wasser abgewaschen und aus siedendem Alkohol krystallisirt wird. Das Nitrocumarin bildet kleine weisse seideglänzende Nadeln, es löst sich ziemlich schwer in siedendem Wasser, Alkohol oder Aether; die Krystallisation der concentrirten Flüssigkeit beginnt, so wie sich die Flüssigkeit nur um einige Grade unterhalb des Siedepunktes abkühlt. Es schmilzt bei 170° C. und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt in weissen perlmutterglänzenden Krystallen. In Kali löst sich das Nitrocumarin mit gelbrother Farbe; Säuren schlagen aus der Lösung die unveränderte Verbindung krystallinisch nieder. Auch beim Sieden mit einer weingeistigen Kalilösung wird es nicht zersetzt. Mit sehr concentrirter wässeriger Kalilösung erhitzt, wird es zerlegt unter Ammoniakentwickelung, der Rückstand färbt sich zuletzt dunkelblau; in Wasser gelöst und mit Säure zersetzt, scheidet sich ein kermesartiges Pulver aus.

Das Nitrocumarin durch Kalihydrat analog dem Cumarin in eine Nitrocumarinsäure zu verwandeln, ist noch nicht gelungen.

In Ammoniak löst sich die Nitroverbindung; wird der Ueberschuss von Ammoniak durch Erwärmen entfernt, so fällt essigsaures Bleioxyd die Lösung pomeranzengelb, salpetersaures Silberoxyd röthlich gelb; die Niederschläge lösen sich aber auch schwer selbst in siedendem Wasser, welches sich dadurch jedoch gelb färbt, sie lösen sich noch weniger in Weingeist und sind kaum in Aether löslich. Diese Niederschläge sind Verbindungen von Nitrocumarin mit Bleioxyd oder Silberoxyd, das Bleisalz ist $3PbO.C_{18}H_5(NO_4)O_4$, das Silbersalz, welches unter der Luftpumpe getrocknet werden muss, weil es sich bei 100° C. schon zersetzt, ist $2AgO.C_{18}H_5(NO_4)O_4$. Es verpufft beim Erhitzen.

Das Nitrocumarin wird durch Wasserstoff im *status nascens* so wie durch unterphosphorigsaures Kali oder Ammoniak nicht zersetzt. Durch Erwärmen mit Eisenfeile und Essigsäure wird es zu Cumaramin (s. d. Art. S. 236).

Wird die Lösung von Nitrocumarin in Weingeist mit Ammoniakgas gesättigt, so färbt sie sich tiefroth; sättigt man die Flüssigkeit dann mit Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich Schwefel aus und das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten an der Luft eine zähe gelbe lauchartig riechende Masse, die an der Luft erhärtet, sich nicht in Wasser, aber ziemlich leicht in Weingeist oder Aether löst (Bleibtreu). *Fe.*

Cumarsäure, Cumarinsäure. Producte der Einwirkung von Kalihydrat auf Cumarin. Formel: $C_{18} H_8 O_6 = HO . C_{18} H_7 O_5$. Von Delalande zuerst dargestellt, Bleibtreu untersuchte sie weiter und erkannte, dass sie sich durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus Cumarin bilde:

$$\underbrace{C_{18} H_6 O_4}_{\text{Cumarin}} + KO . HO = \underbrace{KO . C_{18} H_7 O_5}_{\text{Cumarins. Kali.}}$$

Nach Delalande sollte sich bei der Bildung von Cumarsäure Wasserstoff entwickeln; das kann aber nur die Folge einer anfangenden Zersetzung der Cumarsäure selbst und der dabei auftretenden Bildung von Salicylsäure sein (s. unten).

Zur Darstellung von Cumarinsäure kocht man das Cumarin mit ganz concentrirter wässeriger Kalilösung, der man nöthigenfalls noch etwas festes Kalihydrat zusetzt; die Lösung wird dann verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung ist die Zersetzung viel unvollständiger, man verfährt aber in gleicher Weise.

Die durch Fällen erhaltene unreine Cumarinsäure enthält wohl noch etwas Cumarin und andererseits Spuren von Salicylsäure, welche durch weitergehende Zersetzung der Cumarinsäure entstanden ist; die unreine Säure wird daher umkrystallisirt, bis sie die Eisenoxydsalze nicht mehr violett färbt.

Die Cumarinsäure krystallisirt in weissen spröden glänzenden Blättchen, sehr leicht zu unterscheiden von den weissen seideglänzenden Nadeln des Cumarins; sie schmeckt bitter, reagirt deutlich sauer, löst sich in siedendem Wasser und auch in Alkohol und Aether, schmilzt bei 190° C.; bei höherer Temperatur sublimiren weisse glänzende Krystalle, deren Dämpfe wie Benzoësäure riechen; es bleibt dabei ein brauner harziger Rückstand zurück.

Die Cumarsäure röthet Lackmus und zerlegt die kohlensauren Salze unter Entwickelung von Kohlensäure. Das cumarsaure Ammoniak fällt nicht die Barytsalze; mit essigsaurem Blei giebt es einen weissen in Wasser löslichen Niederschlag (Bleibtreu). Wird eine neutrale ammoniakalische Lösung von Cumarsäure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so entsteht ein hellgelber Niederschlag von cumarsaurem Silberoxyd, $AgO . C_{18} H_7 O_5$; dieses Salz bleibt an der Luft auch bei 100° C. unverändert.

Wird eine Lösung von Cumarsäure in überschüssigem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so entsteht ein pomeranzengelber Niederschlag, der sich an der Luft bräunt und bei 100° C. sogleich zersetzt.

Die Cumarinsäure erleidet bei fortgesetztem Kochen mit Kalihydrat, oder leichter beim Schmelzen damit, eine weitergehende Zersetzung; es bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoff Salicylsäure und kohlensaures Kali; die Zersetzung, welche hier vorgeht, lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

$$\underbrace{C_{18} H_8 O_6}_{\text{Cumarsäure}} + 5 (KO . HO) + 2 HO = \underbrace{KO . C_{14} H_5 O_5}_{\text{Salicylsaures Kali}}$$
$$+ 4 (KO . CO_2) + 10 H.$$

Nach Chiozza bildet sich wahrscheinlich neben Salicylsäure noch Essigsäure:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_6}_{\text{Cumarsäure}} + 2KO.HO = \underbrace{KO.C_{14}H_5O_5}_{\text{Salicyls. Kali}} + \underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Kali}} + 2H.$$

Bei fortgesetzter Einwirkung von Kalihydrat auf Salicylsäure wird auch diese theilweise zersetzt und es entwickelt sich ein brennbares Gas, Phenylhydrat (nach Bleibtreu), neben Kohlensäure:

$$\underbrace{KO.C_{14}H_5O_5}_{\text{Salicylsaures Kali}} + KO.HO = \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylhydrat.}} + 2KO.C_2O_4.$$

Fe.

Cumen, syn. mit Cumol.

Cumengit, $2(3HO.SbO_3) + 3(3HO.SbO_5)$, ein krystallinisches Mineral aus der Provinz Constantine in Afrika, nach E. Cumenge[1]) neben etwas thoniger Gangart und Eisenoxyd, 5 Aeq. Sb, 21 Aeq. O und 16 Aeq. HO. C. Rammelsberg[2]) vermuthet, dass diese Substanz ein Antimonsäurehydrat, $SbO_5 + 4HO$, sei.

K.

Cumenschwefelsäure, syn. Sulfocumolsäure (s. unter Cumol S. 267).

Cumenylamin, syn. Cumidin.

Cumenylcarbaminsäure, syn. Cuminaminsäure (s. d. Art. unter Cuminsäure).

Cumenylcyanür, syn. Cumonitril (s. d. Art.).

Cumenylhydrat, syn. Cuminalkohol.

Cumenylschweflige Säure, syn. Sulfocumolsäure (s. unter Cumol S. 267).

Cumenylwasserstoff, syn. Cumol (s. S. 264).

Cumicyl ist der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{13}$, s. Cuminalkohol.

Cumicylamin, syn. Cumylamin.

Cumicylhydrat, syn. Cuminalkohol.

Cumid nennt Löwig das Radical $C_{18}H_{11}$; der Kohlenstoff $C_{18}H_{12}$ ist dann Cumidwasserstoff.

Cumidin[3]), Cumenylamin. Künstliche organische Base. Von Nicholson (1848) entdeckt. Formel: $C_{18}H_{13}N = \left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\} N$, d. i. ein primäres Amid, Cumenyl enthaltend.

Das Cumidin bildet sich durch Reduction des Nitrocumols, $C_{18}H_{11}(NO_4)$, wobei 2 Aeq. Wasserstoff an die Stelle von 4 Aeq. Sauerstoff treten: $C_{18}H_{11}NO_4 + 6H = C_{18}H_{13}N + 4HO$.

---

[1]) Annal. des min. T. XX, p. 81. — [2]) Dessen Handb. d. Mineralch. S. 156. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 58; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 663.

Man wendet hier Schwefelwasserstoff an, wo sich dann der Schwefel abscheidet: $C_{18}H_{11}NO_4 + 6HS = C_{18}H_{13}N + 4HO + 6S$.

Zur Darstellung von Cumidin löst man das Nitrocumol in Alkohol, sättigt die Lösung zuerst mit Ammoniak und darauf mit Schwefelwasserstoffgas. Wenn nach Verlauf von einigen Tagen, unter Abscheidung einer ziemlichen Menge Schwefels, der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, wird die Operation wiederholt, und die gesättigte Flüssigkeit, um die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases zu beschleunigen, der Destillation unterworfen. Mit dieser Behandlung fährt man fort, bis alles Nitrocumol verschwunden ist. Aus dem Rückstande der letzten Destillation zieht man mit Chlorwasserstoffsäure das Cumidin aus und bringt die Lösung durch Verdampfen zum Krystallisiren. Durch Einwirkung von Kali auf die siedende wässerige Lösung des so erhaltenen chlorwasserstoffsauren Cumidins scheidet sich die Base sogleich in ölartigen Tropfen aus, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer Schicht sammeln. Zur Reinigung des Cumidins übersättigt man das Destillat mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in siedendem Alkohol und entfärbt die Lösung mit Blutkohle. Beim Erkalten krystallisirt das reine oxalsaure Salz in farblosen Tafeln, aus dessen Lösung das Cumidin durch Kali als ein blassgelbes auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel abgeschieden wird. Man nimmt dasselbe mit der Pipette ab, trocknet es über Chlorcalcium und erhält es durch rasche Destillation für sich vollkommen rein.

Das Cumidin ist ein blassgelbes, das Licht stark brechendes und zerstreuendes Oel von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt das Oel zu einer Masse von quadratischen Tafeln, welche bei wenig erhöhter Temperatur schnell wieder flüssig werden. Die Base löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und den fetten Oelen, nur wenig aber in Wasser. Sie ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, verdampft bei gewöhnlicher Temperatur, wiewohl nur langsam, und macht auf Papier einen nach einiger Zeit wieder verschwindenden öligen Fleck. Das specif. Gewicht ist 0,9526; der Siedepunkt liegt bei 225° C. (nach dem Siedepunkt des homologen Anilins sollte der des Cumidins bei 239° C. liegen). An der Luft verändert das Cumidin sehr rasch seine Farbe, wird gelb und endlich dunkelroth. Dieser Farbenwechsel erfolgt noch schneller bei höherer Temperatur. Der Dampf des Cumidins ist entzündlich und verbrennt mit gelber stark russender Flamme. — Das Cumidin färbt, wie Anilin und Toluidin, Fichtenholz, zeigt aber mit unterchlorigsaurem Kalk nicht die das Anilin charakterisirende Reaction.

Kalium verwandelt sich beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Cumidindampf in Cyankalium. Concentrirte Salpetersäure löst die Base mit Purpurfarbe; auf Zusatz von Wasser schlägt sich eine flockige Substanz nieder, welche den Charakter einer Säure zu besitzen scheint. Trockene Chromsäure wirkt heftig auf die Base ein, das Gemisch erhitzt sich, entzündet sich aber nicht wie beim Anilin. Brom verwandelt das Cumidin unter sehr heftiger Reaction, wobei eine bedeutende Temperaturerhöhung und Entwickelung von Bromwasserstoffsäure stattfindet, in eine feste in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Masse, welche aus Alkohol in langen weissen Nadeln krystalli-

sirt. Nicholson hält dieselbe für Tribromcumidin, $C_{18}H_{10}Br_3N$. Eine Mischung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure verwandelt das Cumidin in eine braune zähe Masse, welche in hohem Grade den Geruch der Trichlorphenylsäure besitzt. Alkohol löst dieselbe mit Zurücklassung eines krystallinischen dem Chloranil in jeder Beziehung gleichenden Körpers. In einer Atmosphäre von Chlorkohlenoxyd verwandelt sich das Cumidin unter Wärmeentwickelung in eine Krystallmasse, welche aus der alkoholischen Lösung in langen Nadeln ausschiesst. Aus einer Lösung von Cumidin in Schwefelkohlenstoff entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas in reichlicher Menge. Wasser schlägt aus dieser Lösung nach langer Zeit ein öliges Liquidum nieder, welches zu einer festen, aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirenden Masse erstarrt. Nicholson hält die beiden letzteren Verbindungen für Carbocumidid, $C_{18}H_{11}NCO$, und Sulfocarbocumidid, $C_{18}H_{11}NCS$.

Das Cumidin in alkoholischer Lösung wird von Goldchlorid violett gefärbt, der dunkel gefärbte Niederschlag löst sich in viel Alkohol auf. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt einen grünen Niederschlag; Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid geben weisse krystallinische Niederschläge, die durch siedendes Wasser zersetzt werden. Salpetersaures Silberoxyd giebt ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz von Cumidin mit salpetersaurem Silberoxyd.

Abkömmlinge des Cumidins.

Nitrocumidin [1]).

Nitrocumenylamin. Formel: $C_{18}H_{12}(NO_4)N$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{10}(NO_4)\\H_2\end{matrix}\right\}N$; von Cahours entdeckt. Auf dieselbe Weise, wie das Cumidin aus dem Nitrocumol erhalten wird, stellt man, nach Cahours, aus dem Binitrocumol, $C_{18}H_{11}(2\,NO_4)$, das Nitrocumidin dar. Es bildet gelbliche unter 100° C. schmelzende Schuppen, welche beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarren. Es löst sich nicht in Wasser, mit Leichtigkeit aber in Alkohol und Aether, und erleidet bei der Destillation eine theilweise Zersetzung, der grössere Theil destillirt unzersetzt über. Es zeigt eine schwach alkalische Reaction, neutralisirt aber die Säuren vollständig.

Brom zersetzt das Nitrocumidin in einen krystallinischen wie es scheint nicht basischen Körper. Benzoylchlorid wirkt in der Kälte nicht, bei 50° bis 60° C. aber sehr lebhaft auf Nitrocumidin ein, das Product wird zuerst mit saurem, dann mit alkalischem und zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen und der Rückstand dann aus heissem Alkohol krystallisirt; diese Krystalle sind $C_{32}H_{16}N_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_{18}H_{10}(NO_4)\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}N$, d. i. ein dem Benzamid und Benzanilid analoges Nitrocumenyl-Benzoylamid.

Chlorcinnamyl und Chlorcumyl wirken auch zersetzend auf Nitrocumidin ein, die Producte scheinen der Benzoylverbindung analog zu sein.

---

[1]) Compt rend. T. XXVI, p. 315; Pharm. Centralbl. 1848, S. 291.

Die Nitrocumidinsalze sind meistens krystallisirbar; im feuchten oder gelösten Zustande färben sie sich rasch grünlich blau.

Chlorwasserstoffsaures Nitrocumidin, $C_{18}H_{12}(NO_4)N.HCl + 2HO$, krystallisirt in Nadeln. Es giebt mit Platinchlorid ein in rothgelben Nadeln krystallisirendes aber schnell sich zersetzendes Doppelsalz.

Oxalsaures Nitrocumidin krystallisirt in feinen Nadeln.

Salpetersaures Nitrocumidin krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung in blendend weissen feinen Nadeln.

Schwefelsaures Nitrocumidin, $C_{18}H_{12}(NO_4)N, HO.SO_3 + HO$, krystallisirt in langen glänzenden Prismen.

Cyancumidin.

Von Hofmann [1]) dargestellt. Formel: $C_{20}H_{13}N_2 = C_{18}H_{13}NCy$. Eine mit Cyangas gesättigte alkoholische Lösung von Cumidin setzt sehr bald das Cyancumidin in langen Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden. — Das chlorwasserstoffsaure Cyancumidin ist in dem Grade schwer löslich, dass das Filtrat desselben durch Kali nicht getrübt wird. *(Gr.) Fe.*

Cumidinsalze. Obgleich sich das Cumidin gegen Pflanzenfarben indifferent zeigt, so spricht sich der basische Charakter desselben deutlich genug darin aus, dass es mit Säuren sehr leicht krystallinische Verbindungen eingeht, die aber sauer reagiren und wasserfrei sind. Alle Cumidinsalze, ausgenommen die Doppelverbindungen mit einigen metallischen Chloriden, sind im frisch bereiteten Zustande farblos, manche jedoch färben sich an der Luft oder beim Trocknen in höherer Temperatur röthlich. Sie sind in Wasser und noch leichter in Alkohol löslich; Alkalien scheiden aus den Lösungen die Base ab.

Eine alkoholische Cumidinlösung wird von Goldchlorid violett gefällt; der Niederschlag löst sich in mehr Alkohol auf. Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid erzeugen weisse krystallinische Niederschläge, welche durch siedendes Wasser zersetzt werden.

Chlorwasserstoffsaures Cumidin: $C_{18}H_{13}N.HCl$. Die Darstellung desselben wurde oben angegeben. Durch Krystallisation aus wässeriger oder alkoholischer Lösung erhält man dasselbe in grossen farb- und geruchlosen Prismen. Die feuchten Krystalle färben sich an der Luft röthlich. Bei 100° C. erleidet das Salz noch keine Veränderung, in hoher Temperatur aber schmilzt und sublimirt dasselbe.

Chlorwasserstoff-Cumidin-Palladiumchlorid ist von dem folgenden Salz im Aeusseren nicht zu unterscheiden.

Chlorwasserstoff-Cumidin-Platinchlorid: $C_{18}H_{13}N.HCl + PtCl_2$. Versetzt man die warme wässerige Lösung des chlorwasserstoffsauren Cumidins mit überschüssigem Platinchlorid, so krystallisirt die Doppelverbindung beim Erkalten in langen gelben Nadeln, welche durch Waschen mit wenig Wasser rein erhalten werden. Durch kochendes Wasser wird diese Verbindung zersetzt. Setzt man zu einer grossen Menge des Platinchlorid-Doppelsalzes einige Tropfen

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 129.

Alkohol, so wird dasselbe aufgelöst, nach einiger Zeit jedoch scheidet es sich wieder in Gestalt dunkelrother Oeltropfen ab, welche nach dem Verdunsten des Alkohols zu einer Krystallmasse von prachtvoller orangegelber Farbe erstarren. Bei 100° C. färbt sich das Salz dunkler ohne weitere Veränderung; bei hoher Temperatur wird es unter Sublimation von chlorwasserstoffsaurem Cumidin und Zurücklassung metallischen Platins zerstört.

Oxalsaures Cumidin krystallisirt leicht. Wie es scheint giebt Oxalsäure auch ein saures Cumidinsalz.

Wird oxalsaures Cumidin destillirt, so geht eine schwach krystallinische Substanz über, welche wenig in Alkohol löslich ist; vielleicht ist dieses Product ein Oxacumidid, $C_{18} H_{11} N C_2 O_2$, dem Oxanilid homolog.

Salpetersaures Cumidin, $C_{18} H_{13} N, HO . NO_5$, wird durch Auflösen von Cumidin in verdünnter Salpetersäure erhalten. Beim Erkalten gesteht die ganze Flüssigkeit zu langen farblosen Krystallnadeln. Das Salz wird bei 100° C. nicht zersetzt.

Schwefelsaures Cumidin, $C_{18} H_{13} N, HO . SO_3$, durch Auflösen der Base in verdünnter siedender Schwefelsäure erhalten; mit Thierkohle behandelt, und aus wässeriger Lösung umkrystallisirt, erhält man dasselbe rein. Es löst sich nur wenig in Wasser, viel leichter in Alkohol und besitzt einen unangenehmen bitteren Geschmack. Bei 100° C. wird der Geruch der Base bemerkbar, während das Salz gleichzeitig eine röthliche Färbung annimmt.

Die übrigen Salze sind nicht näher untersucht. Das bromwasserstoffsaure, essigsaure, jodwasserstoffsaure, fluorwasserstoffsaure, phosphorsaure, und weinsaure Cumidin krystallisiren mit Leichtigkeit. (*Gr.*) *Fe.*

Cumidwasserstoff syn. Cumol.

Cumilamid, Cumylamid, syn. Cuminamid.

Cumin syn. Cumol.

Cuminaldehyd, syn. Cuminol (S. 248).

Cuminalkohol, Cymyloxydhydrat, Cumenylhydrat, Cumicylhydrat. Ein zu den Alkoholen gehörender Körper. Von Kraut[1]) (1854) entdeckt. Formel: $C_{20} H_{14} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{20} H_{13} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ oder $HO . C_{20} H_{13} O$. Er verhält sich zur Cuminsäure wie der Weinalkohol zur Essigsäure. Der Cuminalkohol ist also isomer, aber nicht identisch mit dem sauerstoffhaltenden Bestandtheil des gewöhnlichen Kümmelöls (Carvol s. Bd. II, 2, S. 814) so wie mit dem sauerstoffhaltenden Bestandtheil des Thymianöls, dem Thymol von Lallemand (s. d. Art.). Er bildet sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Cuminol:

$$\underbrace{2 (C_{20} H_{12} O_2)}_{\text{Cuminol}} + KO . HO = \underbrace{KO . C_{20} H_{11} O_3}_{\text{Cumins. Kali}} + \underbrace{C_{20} H_{14} O_2}_{\text{Cuminalkohol.}}$$

Zur Darstellung von Cuminalkohol wird reines Cuminol mit seinem

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 384, Bd. XCII, S. 66; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 347; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 159; Pharm. Centralbl. 1855, S. 107.

mehrfachen Volumen concentrirter alkoholischer Kalilösung gemengt, wobei Erwärmung stattfindet; diese Mischung wird nun zum Sieden erhitzt, nachdem das Kochgefäss mit einem Kühlapparat so verbunden ist, dass alle entweichenden Dämpfe condensirt zurückfliessen, so dass die Lösung immer gleich concentrirt bleibt. Nach etwa einstündigem Kochen ist die Zersetzung vollendet, die Flüssigkeit enthält cuminsaures Kali neben Cuminalkohol, aber zugleich auch in nicht unbedeutender Menge Cymen, welches sich unter Einfluss des überschüssigen Kalihydrats durch Zersetzung des Cuminalkohols selbst gebildet hat:

$$3\,(\underbrace{C_{20}H_{14}O_2}_{\text{Cuminalkohol}}) + KO\,.\,HO = \underbrace{KO\,.\,C_{20}H_{11}O_3}_{\text{Cuminsaures Kali}} + 2\,(\underbrace{C_{20}H_{14}}_{\text{Cymen}}) + 4\,HO.$$

Zur Abscheidung des Cuminalkohols wird die alkoholische hinreichend gekochte Lösung mit Wasser versetzt und destillirt, es geht Cuminalkohol mit Cymen neben Wasser über, die ersteren Körper sammeln sich als ölige Schicht auf dem Wasser, diese wird abgenommen, mit etwas verdünnter Lösung von saurem schwefligsauren Natron geschüttelt, um etwa beigemengtes Cuminol zu lösen; man wäscht das Oel mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und unterwirft es der fractionirten Destillation, wobei zuerst Cymen, später Cuminalkohol destillirt.

Der Cuminalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem aber angenehm aromatischem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack, er ist leichter als Wasser, darin unlöslich, lässt sich aber mit Alkohol oder Aether in jedem Verhältniss mengen. Der Cuminalkohol siedet bei 243°C. (verglichen mit dem Tolyloxydhydrat, $C_{14}H_8O_2$, dessen Siedepunkt = 204°C., sollte der des Cuminalkohols = 261°C. sein).

Der Cuminalkohol wird unter Einfluss von Wärme und Luft nicht sauer; er löst Kalium beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung, die Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einer festen körnigen Masse, welche in Berührung mit Wasser in Cuminalkohol und Kali wieder zerfällt. Concentrirte alkoholische Kalilösung zersetzt den Alkohol beim Kochen unter Bildung von Cuminsäure und Cymen (s. oben); bei der Darstellung des Cuminalkohols darf daher das Kochen mit der Kalilauge nicht zu lange fortgesetzt werden. Kalihydrat wirkt in der Schmelzhitze in gleicher Weise.

Schwefelsäurehydrat verwandelt Cuminalkohol in eine harzartige in der Kälte spröde Masse; eine Cymyloxydschwefelsäure darzustellen, ist noch nicht gelungen. Concentrirte Salpetersäure oxydirt den Alkohol in der Wärme leicht unter Bildung von Cuminsäure.

Wird der Cuminalkohol oder die Kaliumverbindung desselben mit Chlorbenzoyl behandelt, so wird ein butterartiges undeutlich krystallinisches Product erhalten, wahrscheinlich der Benzoësäure-Aether des Cuminalkohols; es wird durch Waschen mit Wasser oder mit Kalilauge zersetzt und ist auch nicht unzersetzt destillirbar. *Fe.*

Cuminamid, Cumylamid. Das primäre Amid der Cumylsäure. Formel: $C_{20}H_{13}O_2N = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Dieses Amid ist von Field[1]) (1848) dargestellt und von ihm und von Cahours[2]), von

[1]) Phil. Magaz. [4.] T. XXXI, p. 459; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 45. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 349.

Gerhardt und Chiozza[1]) untersucht. Es entsteht unter Abscheidung von Wasser beim Erhitzen von cuminsaurem Ammoniak, so wie bei Einwirkung von Ammoniak auf cuminsaures Aethyloxyd oder Cuminsäureanhydrid oder von Ammoniakgas oder kohlensaurem Ammoniak auf Chlorcumyl; Cumonitril wird durch Kochen mit weingeistigem Kali unter Aufnahme von Wasser langsam in Cuminamid verwandelt.

Zur Darstellung des Cuminamids erhizt man das cuminsaure Ammoniak längere Zeit in einer Retorte bis zum anfangenden Schmelzen. Oder man erhitzt das Salz in einem zugeschmolzenen Glasrohr im Oelbade bis fast zum Sieden des Oels. Die erhitzte Masse wird in kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak gelöst und die erhaltenen Krystalle werden nochmals aus ganz verdünntem Ammoniak umkrystallisirt. Oder man reibt Chlorcumyl mit kohlensaurem Ammoniak zusammen, und erwärmt gelinde, wobei Kohlensäure entweicht; man wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser aus, das Salmiak und cuminsaures Ammoniak löst, während Cuminamid zurückbleibt.

Beim Behandeln von Cuminsäureanhydrid mit wässerigem Ammoniak wird auch leicht Cuminamid erhalten.

Dieses Amid krystallisirt, wie das Benzamid, in zwei Formen; durch rasches Erkalten einer heiss gesättigten wässerigen Lösung erhält man es in stark glänzenden Tafeln; eine verdünnte Lösung scheidet es beim langsamen Erkalten in langen undurchsichtigen Nadeln ab (Field). Das Cuminamid löst sich nicht in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Wasser, die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten, es ist leicht löslich in Alkohol oder Aether; es löst sich nicht in kaltem und wenig in kochendem Wasser. Es widersteht mehr als die meisten Amide der Einwirkung von wässerigen Säuren und Basen, es krystallisirt aus einer concentrirten kochenden Kalilauge unverändert in grossen Tafeln; erst durch anhaltendes Kochen wird es langsam in Ammoniak und Cuminsäure zersetzt; mit Kalium geschmolzen, gab es kein Cyankalium (Dumas und Leblanc[2]). *Fe.*

Cuminamin nennt Rossi die Cymylamine (s. d. Art. Note).

Cuminaminsäure s. unter Cuminsäure, Abkömmlinge (S. 258).

Cuminociminsäure, Cuminocyminsäure, *Acide cuminocyminique* nennt Persoz eines der Producte, welche er bei der Behandlung von Römisch-Kümmelöl mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhielt. Diese Säure ist im Wesentlichen Insolinsäure (s. unter Cymol, Abkömmlinge).

Cuminol, Cuminaldehyd, Cumylwasserstoff, Cuminyloxydhydrat, Cumoylhydrat. Der sauerstoffhaltende Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls (des flüchtigen Oels des Samens von *Cuminum Cyminum*). Formel: $C_{20}H_{12}O_2$; die rationelle Formel ist $C_{20}H_{11}O_2H$, oder $C_{20}H_{11}O.HO = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Isomer mit Anis- und Fenchelcamphor (s. Bd. II, 1, S. 9).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 79 u. S. 299; Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLVI, p. 135. — [2]) Compt. rend. T. XXV, p. 660.

Das Cuminol ist von Gerhadt und Cahours[1]) (1840) zuerst im Römisch-Kümmelöl entdeckt und untersucht; nach Trapp[2]) findet es sich auch im ätherischen Oel des Samens von Wasserschierling (*Cicuta virosa*). Es macht den sauerstoffhaltenden Theil des Römisch-Kümmelöls und des Schierlingsöls aus, welche ausserdem Cymol enthalten.

Zur Ausscheidung des Cuminols erhitzt man das Römisch-Kümmelöl in einer Retorte im Oelbade auf 200° C., und erhält diese Temperatur so lange sich noch etwas verflüchtigt, wobei Cymol und ein Theil Cuminol destillirt, während der grössere Theil von Cuminol zurückbleibt; dieser Rückstand wird, um ihn zu reinigen, in einem Kohlensäurestrom rasch überdestillirt und möglichst vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt.

Um das Cuminol vollständiger und rein zu erhalten, verfährt man besser so, dass man das Oel mit saurem schwefligsauren Natron behandelt; man nimmt hiezu das rohe Oel oder trennt es durch mehrmalige fractionirte Destillation in solches das unter, und solches das über 190° C. siedet, und benutzt dann nur das letztere. Dieses Oel wird nun mit dem zwei- bis dreifachen Volumen einer Lösung von saurem-schwefligsauren Natron von 27° B. (1,23 specif. Gewicht) geschüttelt; die körnig-krystallinische nach 24 Stunden erhärtete Masse wird zwischen Papier ausgepresst und mit Wasser oder wässerigem Kali zersetzt, es scheidet sich Cuminol ab, das beim Destilliren der Flüssigkeit mit Wasserdämpfen übergeht und nach dem Abnehmen über Chlorcalcium gereinigt wird (Bertagnini[3]). Wenn man die Doppelverbindung des Cuminols mit Natronbisulfit durch wässerige Schwefelsäure zersetzt, so muss man das Oel vor dem Destilliren von der sauren Lauge trennen, weil es beim Erhitzen mit der sauren Flüssigkeit sich verändert.

Ist wenig Cuminol mit viel Cymol gemengt, so ist es besser, das Gemenge mit einer verdünnten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron zu schütteln, die wässerige Lösung des Cuminols von dem Oel zu trennen, mit überschüssigem kohlensauren Kali zu versetzen und zu destilliren (Kraut).

Aus Schierlingöl lässt sich das Cuminol auch durch Behandeln mit zweifach-schwefligsaurem Natron darstellen; das Gemenge ist nach 12 Stunden krystallinisch erstarrt, es wird ausgepresst und aus Weingeist umkrystallisirt, dann wie angegeben zersetzt (Trapp).

Das Cuminol ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von starkem festhaftenden Geruch nach Römisch-Kümmelsamen und scharfem brennenden Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 0,973 bei 13° C. oder 0,983 bei 0° C. (Kopp). Die Ausdehnung beträgt zwischen 0° und 167° C.:

$$V = 1 + 0{,}000\,8415\,t + 0{,}000000\,22220\,t^2 + 0{,}0000000\,34843\,t^3$$

Es siedet bei 220° C. nach Gerhardt und Cahours, nach Kopp bei 236,6° bei 748mm Luftdruck; das specif. Gewicht des Dampfes ist 5,24; was einer Condensation auf 4 Vol. entspricht.

Bei Luftabschluss lässt es sich unverändert destilliren, wird es aber längere Zeit bei Luftzutritt im Sieden erhalten, so entsteht neben einem

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 60; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 67. — [2]) Ebendas. Bd. CVIII, S. 386; Bull. de l'acad. St. Petersb. T. XVI, p. 298; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 428. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 275.

harzartigen Körper Cuminsäure. Diese Bildung von Cuminsäure geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich bei Gegenwart von Wasser vor sich, daher an feuchter Luft, rascher aber noch, wenn gleichzeitig eine Base vorhanden ist.

In Berührung mit Wasser verwandelt das Cuminol sich in Cuminsäure und ein wasserstoffreiches Oel (Cuminalkohol?)

Das Cuminol wird durch rauchende Salpetersäure in der Kälte in Cuminsäure verwandelt; beim Erhitzen mit concentrirter oder verdünnter Säure entsteht neben harzartigen Producten Nitrocuminsäure.

Chromsäure oder chromsaures Kali mit Schwefelsäure verwandelt es zuerst in Cuminsäure, beim längeren Kochen in Insolinsäure (s. unter Cymol S. 327) (Hofmann). Persoz hatte schon früher aus dem Römisch-Kümmelöl neben unreiner Cuminsäure (Cyminsäure) eine Cuminocyminsäure (unreine Insolinsäure) erhalten. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cuminol in der Kälte mit dunkelrother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein brauner Theer ab.

Trockenes Chlorgas verwandelt das Cuminol in Chlorcuminol (s. S. 253); bei Gegenwart von Wasser entsteht Cuminsäure. Brom wirkt ähnlich.

Phosphorperchlorid zersetzt das Cuminol und bildet ein Substitutionsproduct, welches statt Sauerstoff Chlor enthält, das Chlorocumol (s. S. 253).

Beim Abdampfen von Cuminol mit Salzsäure bildet sich ein Harz neben Cuminsäure.

Kalium wirkt auf Cuminol wenig in der Kälte, sehr heftig in der Wärme ein, es entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht Cuminylkalium (s. S. 251).

Wird Aetzkali unter Cuminol schwach erwärmt, so bildet sich auch Cuminylkalium. Lässt man das Cuminol tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat fallen, so wird die Masse zuerst roth, dann rasch weiss, und bildet cuminsaures Kali und Wasserstoff:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_2}_{\text{Cuminol}} + KO \, . \, HO = \underbrace{KO \, . \, C_{20}H_{11}O_3}_{\text{Cuminsaures Kali}} + 2\,H.$$

Wird das Kalihydrat hierbei nicht hinreichend stark erhitzt, so bildet sich Cuminsäure und Cymol, es entwickelt sich aber kein Wasserstoff:

$$\underbrace{3\,(C_{20}H_{12}O_2)}_{\text{Cuminol}} + 2\,KO \, . \, \underbrace{2\,(KO \, . \, C_{20}H_{11}O_3)}_{\text{Cuminsaures Kali}} + C_{20}H_{14}.$$

Man kann annehmen, dass das Cuminol zuerst Cuminsäure und Cuminalkohol gebe und der letztere dann durch weitere Erhitzung in Cuminsäure und Cymol zerfällt.

Beim Kochen mit wässeriger, besser mit weingeistiger Kalilauge, verwandelt das Cuminol sich in Cuminsäure und Cuminalkohol (s. S. 246):

$$\underbrace{2\,(C_{20}H_{12}O_2)}_{\text{Cuminol}} + KO \, . \, HO = \underbrace{KO \, . \, C_{20}H_{11}O_3}_{\text{Cuminsaures Kali}} + \underbrace{C_{20}H_{14}O_2}_{\text{Cuminalkohol.}}$$

Beim Behandeln von Cuminol mit Cyankalium erhielten Gerhardt und Cahours ein Mal unter nicht genau bestimmten Umständen einen dem Benzoïn ähnlichen Körper.

Trockenes Ammoniakgas gab, nach Gerhardt und Cahours,

nach einiger Zeit einen dem Hydrobenzamid ähnlichen Körper, den Sieveking[1]) nicht erhalten konnte. Beim Behandeln von in Alkohol gelöstem Cuminol mit Ammoniakgas, bilden sich nur selten Krystalle; wässeriges Ammoniak giebt mit Cuminol nur eine gelbe Masse (Sieveking).

In weingeistiger Lösung wird es durch Schwefelammonium in Thiocumylwasserstoff (Sulfocumylwasserstoff), $C_{20}H_{12}S_2$, eine harzartige schwer zu reinigende Masse verwandelt (Cahours[2]).

Mit Chlorcumyl erhitzt, giebt Cumylwasserstoff Salzsäure und Cumyl (s. d. Art.).

Cumyl-Kalium, Cuminyloxyd-Kali. Diese Verbindung, $C_{20}H_{11}O_2 . K$ oder $C_{20}H_{11}O . KO$, entsteht bei Einwirkung von Kalium oder wenig Kalihydrat auf Cuminol bei Abschluss der Luft.

Um reines Cumyl-Kalium darzustellen, erhitzt man, nach Chiozza, Cuminol mit Kalium in einem kleinen bedeckten Platintiegel; man presst die erkaltete Masse zwischen Fliesspapier aus und lässt sie einige Zeit im luftleeren Raum über Schwefelsäure stehen, welche das der Einwirkung des Kaliums entgangene Cuminol rasch absorbirt.

Das Cumyl-Kalium ist eine gelatinöse amorphe Masse, welche sich an der Luft schnell in cuminsaures Kali verwandelt; beim Lösen in Wasser zerfällt sie in Cuminol und Kalihydrat.

Mit Cumylchlorür erhitzt, zersetzt das Cumyl-Kalium sich in Chlorkalium und Cumyl (s. d. Art.).

Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Cumyl-Kalium erhält man ein unkrystallisirbares Oel, ähnlich dem Cumyl, welches sich leicht in letzteres verwandeln lässt durch Erhitzen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali. Uebrigens scheint auch schon das Wasser allein diese Umwandlung zu bewirken, welche von keiner Gasentwickelung begleitet ist. Hierbei bildet sich ausser Cuminsäure und Benzoësäure eine nicht weiter untersuchte Substanz, welche unter dem Mikroskop dendritische Form zeigt, sehr glänzend und undurchsichtig ist. Durch Behandlung des Cumyl-Kaliums mit Chloracetyl ($C_4H_3O_2Cl$) und kohlensaurem Kali erhält man nur Cumyl.

Der Cumylwasserstoff verbindet sich, wie die Aldehyde überhaupt, mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Verbindungen. Da diese Verbindungen sich bei Anwendung concentrirter Lösungen von saurem Alkalisulfit krystallinisch abscheiden, und da sie durch Umkrystallisiren gereinigt werden können, so lassen sie sich aus den unreinen Oelen wie aus reinem Cuminol darstellen, und können daher benutzt werden, um aus dem Oel von Römisch-Kümmelsamen oder Wasserschierling das Cuminol von Cymol zu trennen (s. S. 249).

Cuminol mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniumoxyd: $NH_4O . 2SO_2; C_{20}H_{12}O_2 + 3aq.$ oder $NH_4O . C_{20}H_{11}S_2O_5 + 4aq.$ Diese Verbindung bildet sich beim Vermischen von Cuminol mit gelöstem zweifach-schwefligsauren Ammoniak von 29° B. (1,24 specif. Gewicht) und scheidet sich beim Umschütteln augenblicklich als eine

---

[1]) Dissertation über Cuminol und Cymen, Göttingen 1857; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 257; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 505.

[2]) Compt. rend. T. XXV, p. 459.

krystallinische Masse aus, welche aus einer siedenden alkoholischen Lösung nach einiger Zeit in schönen zusammengewachsenen Nadeln auskrystallisirt. Die Krystalle nehmen selbst in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Dunkeln aufbewahrt nach längerer Zeit eine gelbliche Färbung an.

Cuminol mit zweifach-schwefligsaurem Kali: $KO . 2 SO_2; C_{20} H_{12} O_2 + 3$ aq. oder $KO . C_{20} H_{11} S_2 O_5 + 4$ aq. Wird Cuminol mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali von 28° bis 30° B. (1,24 bis 1,26 specif. Gewicht) gelinde erwärmt, so löst sich ein grosser Theil des Cuminols, indem dasselbe mit dem schwefligsauren Kali zusammentritt; beim Erkalten scheidet sich alsdann die obige Verbindung in glänzenden Blättchen aus.

Die so erhaltene Verbindung ist im Wasser nicht ohne Zersetzung löslich. Die Gegenwart von zweifach-schwefligsaurem Alkali in dem Wasser verhindert jedoch die Zersetzung, so dass die Krystalle alsdann selbst in der Wärme ohne Zersetzung gelöst werden können; in einer concentrirten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Alkali sind sie unlöslich. — Beim Erwärmen der Verbindung in einem Röhrchen entwickelt sich schweflige Säure und Cuminol; letzteres setzt sich in Berührung mit der Luft in weisse Kryställchen von Cuminsäure um.

Cuminol mit zweifach-schwefligsaurem Natron: $NaO . 2 SO_2; C_{20} H_{12} O_2 + 3$ aq. oder $NaO . C_{20} H_{11} S_2 O_5 + 4$ aq. Schüttelt man das Cuminol mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron (von 27° B.), so erstarrt die Masse bald krystallinisch und erhärtet nach etwa 24 Stunden. Wendet man die rohen Oele an, so wird die Masse zuerst weich, und nach längerer Zeit mehr oder weniger hart, je nach dem Gehalt an Cymol. Man presst die Masse zwischen Papier aus, wenn sie nicht ganz hart ist, und löst sie in siedendem sehr verdünntem Alkohol; es krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in zusammengewachsenen Nadeln aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man dieselbe rein.

Sie bildet weisse glänzende Nadeln, welche fast gänzlich geruchlos sind, sie löst sich in der Kälte und mehr noch in der Wärme in Wasser, welches etwas schwefligsaures Salz enthält; die Lösung erleidet sehr leicht Zersetzung beim Erhitzen, sowie durch Säuren und Basen. In kaltem Alkohol und Aether, sowie in concentrirten Lösungen von schwefligsauren Salzen ist die Verbindung unlöslich; Jod und Brom zersetzen ihre Lösung, unter Bildung von Schwefelsäure und Ausscheidung des Cuminols, welches sich bei Ueberschuss von Brom in eine krystallisirbare und leicht schmelzbare Substanz verwandelt, die sich mit schwefligsauren Salzen verbindet und wahrscheinlich Cumylbromür ist. — Die Krystalle nehmen erst nach längerer Zeit an der Luft eine gelbliche Farbe an. Beim Erwärmen entwickelt sich schweflige Säure und Cuminol und es bleibt ein Rückstand von schwefligsaurem Salz mit etwas beigemengter Kohle.

Abkömmlinge des Cuminols.

Bromcuminol.

Bromcumylwasserstoff, Cumylbromür: $C_{20} H_{11} Br O_2 = C_{20} H_{10} Br O_2 . H$ oder $C_{20} H_{11} O_2 . Br$. Bei Einwirkung von trockenem

Brom auf Cuminol bildet sich das gebromte Cuminol, in ähnlicher Weise wie die Chlorverbindung, als ein schweres Oel, welches durch Wasser leicht zerfällt in Bromwasserstoff und Cuminsäure (Gerhardt und Cahours[1]).

Chlorcuminol.

Chlorcumylwasserstoff, Cumylchlorür: $C_{20}H_{11}ClO_2 = C_{20}H_{10}ClO_2 . H$ oder $C_{20}H_{11}O_2 . Cl$. Es ist isomer und verhält sich sehr ähnlich dem aus Cuminsäure dargestellten Chlorür, Cumylchlorür (s. d. Art. S. 270). Von Gerhardt und Cahours[2]) dargestellt und untersucht. Wird trockenes Chlorgas in trocknes Cuminol bei zerstreutem Tageslicht geleitet, so wird es absorbirt und es entwickelt sich Salzsäure. Nach Sättigung des Cuminols mit Chlor treibt man den Ueberschuss und die Salzsäure mittelst Kohlensäure aus. Das so dargestellte Chlorcuminol ist ein gelbliches Oel von starkem Geruch, schwerer als Wasser, leicht veränderlich; bei der Destillation zersetzt es sich in Salzsäure und ein eigenthümliches Oel, während Kohle im Rückstand bleibt.

An feuchter Luft zersetzt das Chlorcuminol sich schnell unter Aufnahme von Wasser in Cuminsäure und Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von Salzsäure mit karmoisinrother Farbe; die Lösung setzt an feuchter Luft bald Krystalle von Cuminsäure ab. Kalilauge verwandelt das Chlorcuminol beim Erhitzen sogleich in Chlorkalium und cuminsaures Kali. Ganz frisch dargestelltes Chlorcuminol wird von trockenem Ammoniakgas nicht verändert; war die Substanz schon früher dargestellt, so bildet sich Salmiak; das unveränderte Chlorcuminol scheint hierbei keine Veränderung zu erleiden.

Absoluter Weingeist verwandelt das Chlorcuminol nicht in Cuminsäureäther. Dieses Verhalten und das von Ammoniak unterscheidet dieses Chlorcuminol von dem aus Cuminsäure dargestellten Chlorcumyl (s. Cumylchlorür S. 270), welches in einem Fall sogleich Cuminsäureäther, im andern Fall Cuminamid giebt.

Chlorocumol.

Chlorocuminol. Formel: $C_{20}H_{12}Cl_2$; d. i. Cuminol, in welchem der Sauerstoff durch die äquivalente Menge Chlor ersetzt ist. Dieser Körper wird, nach Cahours[3]), so dargestellt, dass man Cuminol mit Phosphosperchlorid mengt und erwärmt, es findet eine starke Reaction statt, und bei der Destillation geht zuerst Phosphoroxychlorid, zwischen 250° und 260° C. Chlorocuminol über, das man für sich auffängt, mit Kalilauge, dann mit Wasser abwäscht und endlich rectificirt.

Nach Sieveking[4]) nimmt man 2 Thle. Cuminol und 5 Thle. Phosphorperchlorid, mischt und erwärmt; sobald die Temperatur auf 150° C. gestiegen ist, lässt man abkühlen, wäscht mit Wasser, trocknet das dabei abgeschiedene Oel und destillirt, wo dann das bei 250° bis 260° C. Destillirende für sich gesammelt wird. Man erhält hier weni-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 82. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 82. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 345; Compt. rend. T. XXV, p. 724; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 143; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 44. — [4]) Dissert. über Cuminol, Göttingen 1857; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 258; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 505.

ger Chlorocumol als die Rechnung giebt ($^2/_5$ vom angewandten Cuminol); nimmt man weniger Phosphorchlorid so ist die Ausbeute noch ungünstiger, so dass bei gleichen Aequivalenten Cuminol und Phosphorchlorid oft nur Spuren von Chlorocumol erhalten werden, indem bei 150° C. schon die ganze Masse schwarz wird und sich zersetzt (Sieveking).

Das Chlorocumol ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, sie riecht dem Chlorbenzoyl ähnlich, reizend, nicht unangenehm, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Aether oder Alkohol, sie siedet bei 255° bis 260° C.

Mit frisch gefälltem Silberoxyd zersetzt es sich in Chlorsilber und Cuminol (Tüttscheff).

Nach Sieveking ist das Chlorocumol unzweifelhaft das Bichlorid eines zweisäurigen Alkohols, des Cumolalkohols, $C_{20}H_{14}O_4 = 2HO . C_{20}H_{12}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, welcher dem Benzolalkohol ($C_{14}H_8O_4$ s. d. Bd. II, 1, S. 927) homolog wäre. Es ist noch nicht gelungen den Cumolalkohol zu isoliren, und mehrere seiner Verbindungen rein darzustellen.

Wird Chlorocumol mehrere Stunden mit Aethyloxyd-Natron gemengt erhitzt, so bildet sich Chlornatrium und die Flüssigkeit enthält Cuminol, Aether und Weingeist, ob hier zuerst ein Doppeläther, Aethyl-Cumoläther, $(C_4H_5O)_2 . C_{20}H_{12}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$, entstanden und dann zersetzt ist, lässt sich nicht nachweisen (Sieveking).

Beim Vermischen von Chlorocumol mit überschüssigem essigsauren Silberoxyd findet sogleich Einwirkung statt; nach Beendigung der Reaction wird durch Aether unreiner Essigsäure-Cumoläther entzogen, der beim Abdampfen als Syrup zurückbleibt; durch Abwaschen mit Sodalösung, Auflösen in Aether und Verdampfen wird er nur theilweise in Krystallen erhalten, die aber noch mit Oel verunreinigt sind; diese Krystalle, $C_{28}H_{18}O_8 = C_{20}H_{12}O_2 . 2C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$, enthalten essigsauren Cumoläther oder essigsaures Cymoglycol; sie sind farblos, zeigen oft die Form der Zwillingskrystalle von Gyps, schmelzen ziemlich leicht und riechen stärker erhitzt nach Cuminol und Essigsäure (Sieveking).

Benzoësaurer Cumoläther, benzoësaures Cymoglycol, $C_{48}H_{22}O_8 = C_{20}H_{12}O_2 . 2C_{14}H_5O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\(C_{14}H_5O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$, bildet sich beim Zusammenreiben von 7 Thln. Chlorocumol mit 16 Thln. benzoësaurem Silberoxyd; man zieht das Gemenge mit Aether aus und lässt verdampfen; es scheidet sich ein braungelbes nach einigen Tagen krystallinisch erstarrendes Oel ab, welches man zwischen Papier auspresst, dann mit Ammoniak abwäscht, und darauf aus Aetherweingeist, zuletzt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Das benzoësaure Cumol bildet farblose glänzende Nadeln, die sich nicht in Wasser, aber leicht in starkem Alkohol so wie in Aether, Aceton oder Chloroform lösen; Wasser fällt die alkoholische Lösung. Der Aether schmilzt bei 88° C. und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Er lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen. Er wird nicht durch siedende Salpetersäure zersetzt; in Schwefelsäure löst er sich mit dunkelrother Farbe; beim Erhitzen wird die Flüssigkeit schwarz. Ammoniak oder Barytwasser zersetzt den Benzoësäure-Cumoläther nicht; beim De-

stilliren mit Kalihydrat zerfällt er in Cuminol und benzoësaures Salz (Tütscheff[1]).

Mit weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr behandelt, giebt das Chlorocumol Salmiak und ein dickes gelbes Oel. Mit weingeistigem Schwefelkalium behandelt giebt es ein klebriges widrig riechendes Product. In Alkohol gelöst, anhaltend mit Schwefelammonium behandelt, giebt es ein dunkelrothes in Aether lösliches Harz. *(Gr.)Fe.*

Cuminonitril s. Cumonitril:

Cuminsäure, Cumylsäure, *Acide cuminique*, *Acide cyminique* von Persoz. Eine der Benzoësäure homologe Säure. Formel des Hydrats $C_{20}H_{12}O_4 = HO . C_{20}H_{11}O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Sie ist isomer mit Nelkensäure. Diese Säure ist zuerst von Gerhardt und Cahours[2]) (1840) durch Oxydation des Cuminols dargestellt und untersucht. Sie bildet sich durch Oxydation von Cuminol, wie von Cuminalkohol (Kraut[3]). Es ist wahrscheinlich, dass die aus Römisch-Kümmelöl an der Luft abgeschiedenen Krystalle Cuminsäure waren, und nicht Bernsteinsäure, wie Chevallier annahm.

Die Cuminsäure bildet sich aus Cuminol bei der Oxydation durch feuchte Luft, Salpetersäure, Chromsäure oder Kalihydrat, sowie bei Einwirkung von wässerigem Chlor oder Brom; aus Cuminalkohol bei der Behandlung mit Salpetersäure, sowie bei Einwirkung von Kalihydrat (s. S. 247).

Zur Darstellung von Cuminsäure schmilzt man Kalihydrat in einer Retorte, in deren Tubulus ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Trichterrohr steckt, man lässt das Cuminol tropfenweise auf das Hydrat fallen; jeder Tropfen färbt sich in Berührung mit dem Kali sogleich roth, wird aber schnell weiss, indem die Masse fest wird und sich Wasserstoff entwickelt. Man löst die Masse in Wasser, und übersättigt mit verdünnter Salzsäure, wo die Cuminsäure in weissen Flocken sich abscheidet, die man abwäscht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Die Bildung ist hier folgende:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_2}_{\text{Cuminol}} + KO . HO = \underbrace{KO . C_{20}H_{11}O_3}_{\text{Cuminsaures Kali}} + 2 H.$$

Statt Cuminol kann man auch das gewöhnliche Römisch-Kümmelöl nehmen, ein Gemenge von Cuminol und Cymol; während ersteres zu Cuminsäure wird, bleibt letzteres unzersetzt und verflüchtigt sich grösstentheils; das nicht verflüchtigte Cymol scheidet sich beim Auflösen des cuminsauren Kali in Wasser ab und kann mit der Pipette entfernt werden.

Beim Kochen einer weingeistigen Kalilösung mit Cuminol zersetzt sich dieses in Cuminsäure und Cuminalkohol; bei fortgesetztem Kochen zerfällt dann auch letztere in Cuminsäure und Cymol (s. S. 247). Durch Mischen mit Wasser und Destilliren wird das letztere abgeschieden, das zurückbleibende cuminsaure Kali dann mit Säure zersetzt und die

---

[1]) Bull. de l'acad. St. Petersb. T. XVII, p. 125; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 370; Chem. Centralbl. 1858, S. 844. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 70; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 76. — [3]) Dissertation. Göttingen 1854; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 366.

Cuminsäure, wie angegeben, gereinigt. Die Cuminsäure krystallisirt in farblosen (nach Persoz rhombischen) Tafeln, sie schmeckt stark sauer, riecht schwach nach Wanzen, sie löst sich kaum in kaltem, etwas mehr in warmem Wasser, leichter bei Gegenwart von etwas Säure als in reinem Wasser; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei 115° und siedet bei 250° C.; verdampft aber schon beim Kochen mit Wasser. Sie sublimirt leicht und unzersetzt in schönen langen Nadeln, der Dampf riecht sauer und erstickend.

Die reine Cuminsäure löst sich in Schwefelsäure, selbst beim Erhitzen, ohne sie zu färben; rauchende Salpetersäure und kalte Salpeter-Schwefelsäure verwandelt sie in Nitrocuminsäure (s. unten); beim Erhitzen mit Salpeter-Schwefelsäure geht sie in Binitrocuminsäure über (s. unten).

Durch Kochen mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure verwandelt sie sich in Insolinsäure (s. unter Cymol). Durch Behandeln mit Phosphorchlorid geht sie schon bei 50° bis 60° C. in Chlorcumyl über (s. Cumylchlorür). Im thierischen Organismus erleidet die Cuminsäure keine Veränderung, nach dem Einnehmen findet sie sich unverändert im Harn wieder.

Abkömmlinge der Cuminsäure.

Nitrocuminsäure.

Nitrocumylsäure, von Gerhardt und Cahours[1]) (1840) dargestellt und besonders von letzterem untersucht. Formel $C_{20}H_{11}NO_8 = HO.C_{20}H_{10}(NO_4)O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{10}(NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Zur Darstellung dieser Säure löst man Cuminsäure in warmer rauchender Salpetersäure, erhitzt zum Sieden, lässt die Flüssigkeit einige Minuten kochen und fällt dann mit Wasser; es scheidet sich Nitrocuminsäure als ein gelbes schweres bald erstarrendes Oel ab; es wird mit Wasser abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Säure auch durch Auflösen von Cuminsäure in einem kalten Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure, man lässt kurze Zeit stehen, und fällt dann durch Zusatz von Wasser (Kraut).

Die Nitrocuminsäure bildet gelblichweisse Krystallschuppen, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Diese Säure wird durch Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure nicht zersetzt; durch Schwefelammonium und durch Eisenfeile mit Essigsäure wird sie reducirt und in Cuminaminsäure (s. d. S. 258) verwandelt.

Die Nitrocuminsäure bildet mit den Alkalien lösliche krystallisirbare Salze.

Der nitrocuminsaure Kalk, $CaO.C_{20}H_{10}(NO_4)O_3$, krystallisirt in sternförmig vereinigten gelben Nadeln, die sich am Licht dunkel färben (Kraut).

Nitrocuminsaures Silberoxyd, $AgO.C_{20}H_{10}(NO_4)O_3$, ist ein weisser, in Wasser löslicher Niederschlag, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes dargestellt.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 73; T. XXV, p. 36; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 243; Bd. CIX, S. 18.

Binitrocuminsäure.

Von Cahours[1]) zuerst dargestellt, dann auch von Kraut[2]) untersucht, $C_{20}H_{10}N_2O_{12} = HO.C_{20}H_9(NO_4)_2O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{20}H_9(NO_4)_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Man erhält diese Säure durch Auflösen von trockener Cuminsäure in Salpeter-Schwefelsäure und Erhitzen zum Kochen, wo sich bald die Binitrosäure krystallinisch abscheidet; man wäscht mit Wasser ab und krystallisirt aus Weingeist um (Cahours).

Oder man lässt die Lösung der Cuminsäure in Salpeter-Schwefelsäure 24 Stunden bei gelinder Wärme stehen, setzt Wasser hinzu, kocht das niederfallende braune Pulver mit Kalkmilch, filtrirt, übersättigt mit Salzsäure, und reinigt die gefällte Säure durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol (Kraut).

Die Binitrocuminsäure krystallisirt in hellgelben glänzenden Krystallblättchen, die sich am Licht dunkler färben, sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in Aether und in Weingeist. Die Säure wird durch rauchende Salpetersäure auch beim Kochen nicht verändert; Wasserstoff in *status nascens* (Eisen und Essigsäure) bildet Bicuminaminsäure (s. S. 2).

Nach Cahours verbindet sich die Binitrocuminsäure nicht mit Basen, und löst sich nicht in wässerigem Kali, Natron oder Ammoniak, auch nicht beim Kochen; nach Kraut verbindet sie sich mit Basen und bildet gelbrothe Salze, die am Licht dunkler werden.

Binitrocuminsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{20}H_9(NO_4)_2O_3$. Bildet sich beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung von Binitrocuminsäure, Fällen mit Wasser, Abwaschen unter Zusatz von kohlensaurem Natron, Auspressen und Umkrystallisiren aus Weingeist. Der Aether bildet farblose Nadeln, die sich in Weingeist und in Aether lösen, und bei 77,5° C. schmelzen. Der Binitrocuminäther wird durch Eisen und Essigsäure in biamidocuminsauren Aether verwandelt (Boullet[3]).

Mit Ammoniak behandelt bildet es Binitrocuminamid, das in dicken gelben Prismen krystallisirt, die in Weingeist löslich sind (Kraut).

Binitrocuminsaurer Baryt: $BaO.C_{20}H_9(NO_4)_2O_3$. Wird durch Lösen der Säure in Barytwasser erhalten. Der überschüssige Baryt wird mit Kohlensäure ausgefällt, die Lösung aufgekocht, filtrirt und abgedampft; das Salz scheidet sich in Häutchen ab, die beim Stehen krystallinisch werden.

Binitrocuminsaurer Kalk: $CaO.C_{20}H_9(NO_4)_2O_3$. Wird wie das Barytsalz dargestellt; es krystallisirt in gelbrothen Nadeln, die sich leicht und mit tief weinrother Farbe in kochendem Wasser lösen.

Binitrocuminsaures Silberoxyd: $AgO.C_{20}H_9(NO_4)_2O_3 + 2HO$. Dieses Salz wird durch Fällen des Kalksalzes mit salpetersaurem Silber und Umkrystallisiren des Niederschlags aus kochendem Wasser erhalten. Es bildet hellgelbe, am Licht kaum veränderliche Nadeln, die bei 100° C. 5 Proc. (= 2 Aeq.) Wasser verlieren.

---

[1]) Literatur, unter Nitrocuminsäure. — [2]) Chem. Centralbl. 1859, S. 85; Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XCVI, S. 274.

[3]) Compt. rend. T. XLIII, p. 399; Chem. Centralbl. 1856, S. 782.

Cuminaminsäure.

Cumylaminsäure, Cumylamidoxyd, Amidocuminsäure[1]). Zersetzungsproduct der Nitrocuminsäure; Formel: $C_{20}H_{13}NO_4 = HO.$ $C_{20}H_{10}(NH_2)O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2 . H \\ H\end{matrix}\right\} N . O_2$. Die Amidocuminsäure, von Cahours zuerst dargestellt und untersucht, entsteht bei Reduction der Nitrocuminsäure, $C_{20}H_{11}(NO_4)O_4 + 6H = C_{20}H_{11}(NH_2)O_4 + 4HO$.

Zur Darstellung der Amidocuminsäure behandelt man gelöstes nitrocuminsaures Ammoniak mit überschüssigem Schwefelwasserstoff, verdampft die Flüssigkeit bei gelinder Wärme bis aller Schwefel abgeschieden ist, filtrirt, fällt die concentrirte Lösung mit Essigsäure, reinigt den Niederschlag durch Abwaschen mit kaltem Wasser, Trocknen und Umkrystallisiren aus Alkohol (Cahours).

Oder man behandelt die Nitrosäure mit Eisen und Essigsäure, es findet sogleich eine lebhafte Einwirkung statt, zuletzt erwärmt man im Wasserbade zur Beendigung der Reaction, behandelt das Gemenge mit wässerigem kohlensauren Natron, filtrirt und neutralisirt das Filtrat mit Essigsäure, fällt dann mit essigsaurem Blei und zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas (Boullet[2]).

Die Cuminaminsäure bildet farblose oder hellgelbe Krystalle, sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, weit mehr in kochendem Wasser, leichter in Alkohol oder Aether.

Die Amidocuminsäure wird in salpetersaurer Lösung durch Stickoxydgas zersetzt, indem sich Oxycuminsäure (s. S. 2) bildet. Wird die Amidocuminsäure in Weingeist gelöst mit salpetriger Säure behandelt, so bildet sich eine stickstoffhaltende Säure, nach Griess eine Doppelsäure aus Amidocuminsäure, $HO . C_{20}H_{10}(NH_2)O_3$, mit Biazocuminsäure, $HO . C_{20}H_9N_2O_3$. Griess[3]) nennt sie daher Diazocumin-Amidocuminsäure, ihre Formel ist $C_{40}H_{23}N_3O_8 = 2HO . [C_{20}(H_{10}NH_2)O_3 . C_{20}(H_9N_2)O_3]$; ihre Bildung ergiebt sich nach folgender Gleichung:

$$2\underbrace{(C_{20}H_{13}NO_4)}_{\text{Cuminaminsäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{40}H_{23}N_3O_8}_{\text{Diazocumin-Amidocuminsäure}} + 3HO$$

Von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Säure wird nur angegeben, dass sie der in ähnlicher Weise erhaltenen Diazobenzoë-Amidobenzoësäure sehr ähnlich sei; diese letztere wird in gelben Krystallen erhalten, die sich nicht in Wasser und kaum in Alkohol und Aether lösen; sie bildet ein lösliches Kalisalz, das die Salze der meisten Erdalkalien und übrigen Metalloxyde fällt. Die Säure wird durch Salpetersäure, salpetrige und Salzsäure zersetzt.

Die Amidocuminsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen; diese Verbindungen sind noch nicht untersucht. Sie bildet aber auch, ähnlich der Benzaminsäure, mit Säuren krystallisirbare Verbindungen.

Cuminaminsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{20}H_{12}NO_3$, bildet sich direct durch Reduction von nitrocuminsaurem Aethyloxyd mittelst

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIII, p. 322; Compt. rend. T. XLIV, p. 567; T. XLVI, p. 1044; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 87; Bd. CVII, S. 147; Bd. CIX, S. 10. — [2]) Compt. rend. T. XLIII, p. 399. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 336; Compt. rend. T. XLIX, p. 80.

Schwefelammonium oder mit Eisen und Essigsäure; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich Schwefel ab, und bei hinreichender Concentration wird ein dunkles schweres Oel abgeschieden, das durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt wird. Dieser Aether löst sich in Brom- oder Chlorwasserstoffsäure, in Schwefelsäure und Salpetersäure, indem sich krystallisirbare Verbindungen bilden. Ammoniak zersetzt den Cuminaminäther langsam, das Product, vielleicht ein dem Phenylharnstoff homologes Amid, ist nicht näher untersucht (Cahours).

Chlorwasserstoffsäure-Cuminaminsäure: $C_{20}H_{13}NO_4 . HCl$. Aus einer heissen Lösung von Cuminaminsäure in wässeriger Salzsäure scheiden sich beim Erkalten nur wenige Krystalle ab. Wenn man zu einem Gemenge der beiden Säuren Weingeist setzt, so löst die Aminsäure sich, und beim Verdunsten krystallisirt die Verbindung mit Chlorwasserstoff in zarten glänzenden Säulen, die sich in Wasser lösen, auf Zusatz von Salzsäure zum Theil wieder niederfallen. Wird die wässerige Lösung der Verbindung mit concentrirtem Platinchlorid und dann mit Weingeist versetzt, hierauf erwärmt bis alles gelöst ist, so scheiden sich aus dem Filtrat beim freiwilligen Verdunsten lange röthliche Nadeln des Platinsalzes ab: $C_{20}H_{13}NO_4 . HCl + PtCl_2$.

Salpetersaure Cuminaminsäure krystallisirt in schönen säulenförmigen Krystallen.

Schwefelsaure Cuminaminsäure: $C_{20}H_{13}NO_4, HO . SO_3$. Diese Verbindung wird so dargestellt, dass man Amidocuminsäure mit etwas überschüssiger wässeriger Schwefelsäure (1 Volumen Hydrat und 1 Volumen Wasser) versetzt und das Gemenge in verdünntem Weingeist löst; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in weissen seidenglänzenden Krystallen ab, die süss schmecken, sich wenig in kaltem leicht in heissem Wasser lösen.

Bicuminaminsäure.

Bicumylaminsäure, Biamidocuminsäure: $C_{20}H_{14}N_2O_4 = C_{20}H_{10}(NH_2)_2O_4$. Diese Verbindung bildet sich bei Behandlung der Binitrocuminsäure mit Eisenfeile und Essigsäure, sie wird in gleicher Weise dargestellt wie die Cuminaminsäure. Sie krystallisirt und verbindet sich mit Basen (Boullet[1]).

Oxycuminsäure.

Acide oxycuminique. Zersetzungsproduct der Cuminaminsäure. Formel: $C_{20}H_{12}O_6 = HO.C_{20}H_{10}(HO_2)O_3$ nach Kolbe. Von Cahours[2]) dargestellt und untersucht. Bildet sich bei Einwirkung von Stickoxydgas oder salpetriger Säure auf Amidocuminsäure in saurer Lösung.

$$\underbrace{C_{20}H_{13}NO_4}_{\text{Cuminaminsäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{20}H_{12}O_6}_{\text{Oxycuminsäure}} + N + HO.$$

[1]) Compt. rend. T. XLIII, p. 399; Chem. Centralbl. 1856, S. 782.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIII, p. 338; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 20.

Man löst die Amidocuminsäure in mässig starker überschüssiger Salpetersäure und leitet Stickoxydgas ein; es entwickelt sich Stickgas, und nach längerer Einwirkung scheidet sich Oxycuminsäure in kleinen bräunlichen Prismen ab. Diese Säure ist wenig löslich in kaltem, löslicher in siedendem Wasser, mehr noch in Alkohol. Sie verbindet sich mit Basen, und bildet mit denen zum Theil gut krystallisirende Salze. Das oxycuminsaure Silberoxyd hat die Zusammensetzung $AgO . C_{20}H_{11}O_5$. *Fe.*

Cuminsäureanhydrid, Wasserfreie Cuminsäure, Cuminsaures Cumyloxyd. Von Gerhardt[1]) (1852) entdeckt. Formel: $C_{20}H_{11}O_3$ oder $C_{40}H_{22}O_6 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ C_{20}H_{11}O_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Dieser Körper bildet sich bei Einwirkung von Chlorcumyl auf cuminsaures Natron, so wie bei der Behandlung von cuminsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid.

$$\underbrace{(C_{20}H_{11}O_2 . Cl)}_{\text{Cumylchlorür}} + \underbrace{NaO . C_{20}H_{11}O_3}_{\text{Cuminsaures Natron}} = \underbrace{C_{40}H_{22}O_6}_{\text{Cuminsäure-Anhydrid}} + NaCl$$

$$6\,\underbrace{(NaO . C_{20}H_{11}O_3)}_{\text{Cuminsaures Natron}} + PO_2Cl_3 = 3\,\underbrace{C_{40}H_{22}O_6}_{\text{Cuminsäure-Anhydrid}}$$
$$+ 3\,NaO . PO_5 + 3\,NaCl.$$

Auch das Essig-Cuminsäure-Anhydrid giebt bei der Destillation wasserfreie Cuminsäure neben wasserfreier Essigsäure.

Zur Darstellung der wasserfreien Cuminsäure aus Cumylchlorür erhitzt man gleiche Theile des Chlorürs und cuminsauren Natrons in einem Kolben. Durch Erwärmen der resultirenden syrupartigen Masse mit Wasser löst man den grössten Theil des Chlornatriums und zieht die wasserfreie Cuminsäure mit Aether aus. Da indessen nicht immer alles Chlornatrium durch heisses Wasser gelöst wird, so ist die ätherische Lösung gewöhnlich milchig und klärt sich nicht vollständig; auch scheidet sich beim Verdunsten derselben eine gewisse Menge Chlornatrium ab, von welcher man die wasserfreie Cuminsäure dadurch reinigt, dass man den Rückstand nochmals mit Aether auszieht, filtrirt und von Neuem abdampft. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt alsdann die wasserfreie Cuminsäure als ein dickes farbloses oder schwach gefärbtes Oel zurück. Sie ist neutral, geschmacklos, riecht sehr schwach, an den Geruch des Aethers der fetten Säuren erinnernd. Von der Benzoësäure-Cuminsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie mit der Zeit theilweise fest wird. Das Oel erfüllt sich nach und nach mit kleinen glänzenden Rhomben, ähnlich denen der wasserfreien Benzoësäure. An feuchter Luft erfüllt sich die wasserfreie Cuminsäure mit glänzenden Blättchen von Cuminsäurehydrat und wird zuletzt ganz in letztere umgewandelt. Durch Behandlung mit Ammoniak geht die wasserfreie Cuminsäure vollständig in Cuminamid über.

Cuminsäure-Benzoësäure-Anhydrid s. unter Benzoësäure Bd. II, 1, S. 844.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 304; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 77.

Cuminsäure-Essigsäure-Anhydrid[1]): $C_{24}H_{14}O_6 = C_{20}H_{11}O_3 . C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$. Von Gerhardt[2]) dargestellt. Man erhält dieselbe durch blosses Zusammenbringen von cuminsaurem Natron und Chloracetyl, und Schütteln mit alkoholfreiem Aether.

Sie bildet ein neutrales Oel, ist schwerer als Wasser und riecht angenehm nach spanischem Wein. Durch Alkalien wird sie in cuminsaures und essigsaures Salz zerlegt. Im feuchten Zustande wird sie schnell sauer und geht in Cuminsäurehydrat über, während das Oel zugleich den Geruch nach Essigsäure entwickelt. Bei der Destillation zersetzt sie sich in Essigsäure-Anhydrid und Cuminsäure-Anhydrid.

Cuminsäure-Nelkensäure-Anhydrid, Cumyl-Eugenyle: $C_{40}H_{22}O_6 = C_{20}H_{11}O_3 . C_{20}H_{11}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\C_{20}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}O_2$. Es ist isomer mit Cuminsäure-Anhydrid. Wird, nach Cahours[3]), durch Einwirkung von Chlorcumyl auf Nelkensäure in der Wärme erhalten, wobei das Gemenge sich färbt und verdickt unter Entwickelung von Salzsäure. Sobald sich keine Säure mehr zeigt und das Gemenge hellbraun und flüssig geworden ist, lässt man erkalten und behandelt mit concentrirter Kalilauge, um freies Cumylchlorür oder Nelkensäure zu entfernen; das Anhydrid bleibt ungelöst und wird nach dem Erkalten krystallinisch; es wird mit Wasser abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die wasserfreie Cumin-Nelkensäure krystallisirt in farblosen sehr glänzenden Tafeln, die sehr leicht schmelzen, sich aber erst über 400°C. verflüchtigen. Es wird nicht durch kochende Kalilauge zersetzt; beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in cuminsaures und nelkensaures Kali; Schwefelsäure zersetzt es in ähnlicher Weise. Rauchende Salpetersäure zersetzt es leicht, es entsteht eine röthlich gelbe zähe Masse, in welcher Krystalle bemerkbar sind. Salzsäure wirkt auch beim Kochen nicht ein.

Cuminsäure-Phenylsäure-Anhydrid, Cuminsäure-Carbolsäure-Anhydrid, Cumyl-Phenyl: $C_{32}H_{16}O_4 = C_{20}H_{11}O_3 . C_{12}H_5O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Verbindung bildet sich bei Einwirkung von Chlorcumyl auf phenylsaures Natron (Williamson und Scrugham[4]), so wie bei der trockenen Destillation von Chlorcumyl mit salicylsaurem Natron oder von Cumin-Salicylsäure (Kraut[5]).

Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man Chlorcumyl mit phenylsaurem Kali zusammen, wobei sogleich eine heftige Reaction eintritt. Oder man erwärmt ein Gemenge von 16 Thln. salicylsaurem Natron mit 18¼ Thln. Cumylchlorür allmälig, bis der Geruch nach letzterem verschwunden ist, und erhitzt dann stärker, so lange Oel destillirt; man erwärmt nun mit wässerigem Kali, worauf sich beim

---

[1]) Compt. rend. T. XXXIV, p. 904; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 304; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 82.

[2]) Chem. Soc. Mem. T. III, p. 408; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 136.

[3]) Compt. rend. T. XLVI, p. 220; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 205; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 326.

[4]) Phil. Mag. [4.] T. VII, p. 370; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 491; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 316; Pharm. Centralbl. 1854, S. 506.

[5]) Dissert. Göttingen 1854; Archiv d. Pharm. [3.] Bd. XCVI, S. 272.

Erkalten die Doppelverbindung als Krystallmasse abscheidet; durch Abpressen, Abwaschen und Umkrystallisiren wird sie gereinigt. Dieses Anhydrid krystallisirt in langen weissen Nadeln, riecht angenehm, besonders beim Erwärmen, löst sich nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist oder in Aether, schmilzt bei 57⁰ bis 58⁰ C., und ist unzersetzt destillirbar. Es wird nicht durch wässeriges Kali zersetzt, mit weingeistiger Kalilösung zerfällt es in Cuminsäure und Phenyloxyd; mit Schwefelsäure erwärmt, giebt es Cuminsäure und Phenylschwefelsäure; mit Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt, bildet es Binitrocuminsäure.

Cuminsäure-Salicyligsäure-Anhydrid, Cumosalicyl s. Bd. VII, S. 75.

Cuminsäure-Methylsalicyläure-Anhydrid, Cuminsaures-salicylsaures Methyloxyd s. Bd. VII, S. 100.

Cuminsäure-Oenanthylsäure-Anhydrid, Wasserfreie Cumyl-Oenanthylsäure, Cumyl-Oenanthylat. Formel $C_{34}H_{24}O_6 = C_{20}H_{11}O_3 . C_{14}H_{13}O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ C_{14}H_{13}O_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Von Chiozza und Malerba [1]) dargestellt. Wird durch Einwirkung von Cumylchlorür auf önanthylsaures Kali erhalten. Es ist ein farbloses Oel, riecht gewürzhaft schwach nach Aepfeln, schwerer als Wasser, giebt beim Erhitzen einen die Athmungsorgane reizenden Dampf. *Fe.*

Cuminsalicylamid s. Cumylsalicylamid.

Cuminsaure Salze, Cumylsaure Salze. Die Cuminsäure ist eine einbasische Säure, sie bildet neutrale Salze $RO.C_{20}H_{11}O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ R \end{matrix}\right\} O_2$. Die Säure neutralisirt die Basen und zersetzt die kohlensauren Salze; ihre Salze sind den benzoësauren Salzen ähnlich. Die cuminsauren Alkalien fällen nicht die Baryt- und Kalksalze, sie fällen die Eisenoxydsalze braungelb, Kupferoxydsalze hellblau, die Blei- und Silberoxydsalze weiss. Diese Salze sind hauptsächlich von Gerhardt und Cahours untersucht.

Cuminsaures Aethyloxyd, Cuminsäureäther: $C_{24}H_{16}O_4 = C_4H_5O . C_{20}H_{11}O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$. Man erhält ihn durch Sättigen einer alkoholischen Auflösung von Cuminsäure mit salzsaurem Gas und nachherigem Erhitzen der Flüssigkeit im Wasserbade, zur Verjagung des Chlorwasserstoffäthers und des überschüssigen Alkohols. Der Rückstand wird destillirt und nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron über Bleioxyd rectificirt. Der Cuminäther bildet sich auch aus Chlorcumyl und Alkohol, und scheidet sich auf Zusatz von Wasser ab.

Farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, von angenehmem Geruch nach Reinettäpfeln, löst sich nicht in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist oder Aether, siedet bei 240⁰ C.; sein specif. Gewicht in Dampfform ist 6,58 (gefunden 6,65); sein Brechungsvermögen ist 1,504.

---

[1]) Gerhardt, Traité de chim. T. III, p. 601; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 102.

Cuminsaures Ammoniumoxyd. Eine Lösung von Cuminsäure in Ammoniak giebt beim Abdampfen zarte Büscheln von Krystallnadeln, die an der Luft unter Verlust von Ammoniak matt werden. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen, es geht Ammoniak fort, und es entsteht Cuminsäure neben Cuminamid und Cumonitril. Beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Glasrohr oder beim längeren Erhitzen in einer Retorte bis fast zum Schmelzen entsteht vorzugsweise Cuminamid, beim raschen Destilliren Cumonitril (Field).

Cuminsaurer Baryt, $BaO . C_{20} H_{11} O_3$. Durch Zersetzung von kohlensaurem Baryt mit einer Auflösung von Cuminsäure. Blendend weisse perlmutterglänzende das Licht lebhaft reflectirende Blättchen, von bitterem Geschmack. Löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Cuminsaures Bleioxyd ist ein weisser in Wasser löslicher Niederschlag.

Cuminsaures Kali bildet undeutliche Krystalle, die leicht an der Luft zerfliessen.

Cuminsaurer Kalk krystallisirt in kleinen Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen.

Cuminsaures Kupferoxyd ist ein hellblauer nach dem Trocknen grünlicher Niederschlag; wird beim Drücken stark elektrisch, löst sich nicht in Wasser, verändert sich nicht bei 250° C., bei 260° C. schmilzt er und bläht sich etwas auf ohne flüchtige Producte zu geben; der Rückstand enthält dann Cuminsäure, cuminsaures Kupferoxydul, etwas metallisches Kupfer und ein anderes Kupfersalz, aus welchem Säuren ein halbflüssiges Oel abscheiden (Chiozza). Bei der trockenen Destillation giebt cuminsaures Kupferoxyd Cuminsäure und Cumol (Kraut).

Cuminsaures Silberoxyd, $AgO . C_{20} H_{11} O_3$. Durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit cuminsaurem Ammoniak erhält man einen weissen käsigen Niederschlag, der am Licht schnell schwarz wird. Unterwirft man cuminsaures Silberoxyd der trockenen Destillation, so zerlegt es sich in Cuminsäure, Kohlensäure, Kohlensilber, $Ag C$, und Kohle. Aller Wasserstoff des Silbersalzes ist in der entweichenden Cuminsäure vorhanden.

Bei raschem Erhitzen des Silbersalzes erhält man, in Folge einer weiteren Zersetzung der Cuminsäure auch Cumen und etwas mehr Kohlensäure. *Fe.*

Cuminsulfophenylamid, syn. Cumylsulfophenylamid.

Cuminursäure, Glycocoll-Cuminsäure.

Eine der Hippursäure homologe Säure. Formel: $C_{24} H_{15} N O_6$ oder $HO . C_{24} H_{14} N O_5$ $= \left. \begin{matrix} N (C_4 H_3 O_2)(C_{20} H_{11} O_2) \\ H \end{matrix} \right\} O_2$. Diese Säure ist analog der Hippursäure eine Glycocoll-Cuminsäure und verhält sich zur Cuminsäure wie Hippursäure ($C_{18} H_9 N O_6$) zur Benzoësäure ($C_{14} H_6 O_4$). Sie bildet sich bei Einwirkung von Glycocoll-Silberoxyd auf Cumylchlorür:

$$\underbrace{Ag C_4 H_4 O_4 N}_{\text{Glycocoll-Silber}} + \underbrace{C_{20} H_{11} O_2 Cl}_{\text{Cumylchlorür}} = \underbrace{C_{24} H_{15} N O_6}_{\text{Cuminursäure}} + Ag Cl.$$

Bringt man Glycocollsilber mit Chlorcumyl zusammen, so bildet sich Chlorsilber und Cuminursäure, welche sich durch warmen Weingeist ausziehen lässt; beim Verdunsten bleibt braungefärbte Cuminursäure zurück, durch Abpressen zwischen Papier und Umkrystallisiren wird sie rein erhalten. Cahours [1]) hat die Eigenschaften dieser Säure nicht beschrieben, sondern nur angegeben, dass sie mit der Hippursäure die grösste Aehnlichkeit habe. Das Silbersalz ist $AgO . C_{24}H_{14}NO_5$. Mit wässeriger Salzsäure erhitzt zerfällt sie in Glycocoll und Cuminsäure. *Fe.*

Cuminyl, das Radical $C_{20}H_{11}$, dessen Oxydhydrat dann das Cuminol, $C_{20}H_{11}O . HO$, ist.

Cuminylsäure s. Cuminsäure.

Cuminylwasserstoff syn. Cuminol.

Cummingtonit, ist, nach L. Smith und G. J. Brush [2]), eine Abänderung des Anthophyllit. Derselbe findet sich im Glimmerschiefer bei Cummington in Massachusetts und wurde von Dewey [3]) beschrieben. Er ist fasrig, seidenglänzend und aschgrau und schmilzt sehr schwierig vor dem Löthrohre. Zu bemerken ist, dass bei Cummington ein Mangan-Amphibol (der Hermannit) vorkommt, welches Hermann [4]) und Schlieper [5]) analysirten und welches C. Rammelsberg [6]) jetzt Cummingtonit genannt hat, obgleich es nicht das von Dewey benannte Mineral ist. *K.*

Cumol, Cumen, Cumylwasserstoff, Cumenylwasserstoff. Cume (von Gmelin). Ein Kohlenwasserstoff: $C_{18}H_{12} = C_{18}H_{11}.H$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$. Dieser Körper (1840 von Gerhardt und Cahours [7]) dargestellt und untersucht) ist wahrscheinlich identisch mit dem Harzöl oder Retinyl von Pellétier und Walter (s. unter Pinusharz 1. Aufl. Bd. VI, S. 522); und wohl auch mit dem aus Phoron durch Phosphorsäureanhydrid entstehenden Kohlenwasserstoff; er ist isomer mit Mesitylen und Methol, und einem unter den Destillationsproducten von nelken-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIII, p. 356; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 31. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 279. — [3]) Annals of phil. 1824, Oct. p. 312. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 8. — [5]) C. Rammelsberg's Handb. d. Mineralch. Suppl. Bd. V, S. 133. — [6]) Dessen Handb. d. Mineralch. S. 473.

[7]) Gerhardt et Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 87 et p. 372; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 88. — Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIV, p. 107. — Cahours, Compt. rend. d. l'acad. T. XXIV, p. 557; T. XXX, p. 321. — Abel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 308. — Mansfield, Ebendas. Bd. LXIX, S. 179; Chem. Soc. Quart. Journ. T. I, p. 244. — Ritthausen, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 79; Pharm. Centralbl. 1854, S. 380. — Church, Phil. Maz. [4.] T. IX, p. 456; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 383; Pharm. Centralbl. 1855, S. 400. — Gerhardt et Lies-Bodart, Compt. rend. T. XXIX, p. 506; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 293. — Lies-Bodart, Compt. rend. T. XLIII, p. 394; Chem. Centralbl. 1856, S. 797. — Pellétier et Walter, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 269; Pharm. Centralbl. 1837, S. 551. — W. de la Rue u. Müller, Chem. Gaz. 1856, p. 375; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 300.

saurem Baryt von Church aufgefundenen Kohlenwasserstoff, der bei 142° C. siedet.

Das Cumol entsteht bei der trockenen Destillation von Cuminsäure mit überschüssigem Baryt, es findet sich im Steinkohlentheeröl (Mansfield, Ritthausen, Church) und dem Oel, welches aus rohem Holzgeist bei Zusatz von Wasser sich abscheidet (Cahours), es findet sich hier neben den homologen Kohlenwasserstoffen Benzol, Toluol, Xylol und Cymol; das Retinyl findet sich in dem Theer von der trockenen Destillation des Harzes von *Pinus maritima* (Pellétier und Walter); das Cumol scheint auch in dem Erdöl von Burmah enthalten zu sein (W. de la Rue und H. Müller) oder Rangoon-Theer.

Das Cumol wird durch Destillation eines innigen Gemenges von 1 Thl. Cuminsäure mit 4 Thln. kaustischem Baryt erhalten, man erhitzt das Gemenge allmälig; am besten nimmt man nicht mehr als 6 Grm. Cuminsäure auf ein Mal, dann geht farbloses Cumol über, während reines kohlenfreies Barytcarbonat mit Baryt zurückbleibt. Statt Baryt kann man Kalk oder Natron-Kalk nehmen; nur zeigt das Destillat dann leicht einen brenzlichen widrigen Geruch, den es aber völlig bei der Rectification mit concentrirter Chromsäure verliert (Abel).

Das Cumol wird aus dem leichten Steinkohlentheeröl erhalten, wenn man dasselbe rectificirt, nachdem es mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und dann mit Kalihydrat behandelt ist; man sammelt den zwischen 140° bis 150° C. übergehenden Theil für sich auf; dieses Oel wird wiederholt fractionirt destillirt, bis man ein constant bei 148° C. siedendes Product erhält; dies ist das Cumol, welches dann auch durch Rectification über Chromsäure gereinigt wird (Mansfield, Ritthausen).

Das Steinkohlentheeröl enthält das Cumol in hinreichender Menge, so dass es sich mit Vortheil daraus darstellen lässt.

Das beim Behandeln des rohen Holzgeistes mit Wasser abgeschiedene Oel enthält auch Cumol; man schüttelt das Oel mit Vitriolöl, wäscht es mit Kalilauge und Wasser, trocknet es über Chlorcalcium und destillirt über wasserfreie Phosphorsäure; bei der fractionirten Destillation des zwischen 140° bis 150° C. Uebergangenen destillirt bei etwa 145° bis 148° C. Cumol (Cahours).

In ähnlicher Weise wird das Cumol (Retinyl) aus Harztheeröl erhalten (s. unter Pinusharz Bd. VI, S. 522).

Endlich wird Cumol auch durch Destillation des Camphorons ($C_{18}H_{14}O_2$) (s. unter camphorsaurer Kalk Bd. II, 2, S. 713) durch Destillation über wasserfreie Phosphorsäure erhalten, indem diese die Elemente des Wassers aufnimmt (Gerhardt und Lies-Bodart):

$$C_{18}H_{14}O_2 = C_{18}H_{12} + 2HO.$$

Das Cumol verhält sich zur Cuminsäure wie Benzol zur Benzoësäure:

$$C_{20}H_{12}O_4 = C_{18}H_{12} + C_2O_4.$$

Das Cumol ist ein farbloses stark lichtbrechendes Oel von angenehmen dem Benzol ähnlichen Geruch und stechendem zugleich etwas bitterem Geschmack, von 0,87 specif. Gewicht (Pellétier und Walter); es ist unlöslich in Wasser, mit Alkohol, Holzgeist und Aether, ätherischen und fetten Oelen leicht mischbar, es siedet bei 140° C. nach Ritthausen, 144° C. nach Gerhardt und Cahours, 148° C. nach

Abel und Cahours. Das specif. Gewicht des Dampfes ist 4,0 bis 4,2 gefunden (berechnet 4,16). Das Cumol löst in der Hitze Schwefel, der beim Erkalten krystallisirt; es löst ferner Jod, Oele, Fette und die meisten Harze, auch Kautschuk.

Salpetersäure wirkt auf Cumol je nach Concentration und Tempetur. Rauchende Salpetersäure löst das Cumol und verwandelt es in Nitrocumol. Dasselbe bildet sich beim Kochen des Cumols mit concentrirter Salpetersäure; wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so bildet sich Nitrobenzoësäure neben etwas Binitrocumol, welches letztere eine gelbliche Krystallmasse bildet, die sich in wässerigem Ammoniak löst unter Zurücklassung von Binitrocumol. Wird Cumol mit so verdünnter Salpetersäure gekocht, dass dabei keine rothen Dämpfe entstehen, so verwandelt es sich in Benzoësäure (Abel).

Mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, geht das Cumol in Binitrocumol über.

Rauchende Schwefelsäure löst das Cumol unter Bildung von Cumylschwefelsäure oder Sulfocumylsäure.

Chlorgas zersetzt erst bei längerer Einwirkung das Cumol, indem sich ein dickes Oel von schwachem Geruch bildet, das Chlor enthält und schwierig brennt.

Kalium soll sich, längere Zeit in Cumol aufbewahrt, mit einer schwarzen Kruste bedecken (Pellétier und Walter). Kalilauge und selbst schmelzendes Kali verändert das Cumol nicht (Gerhardt und Cahours).

Nitrocumol.

Nitrocumen, Cumylnitrür, Cumenylnitrür, Nitrocumylwasserstoff, Nitrocume. Formel: $C_{18}H_{11}(NO_4)$ oder $C_{18}(H_{10}NO_4)H$. Zur Darstellung dieser Verbindung setzt man Cumol langsam zu rauchender Salpetersäure, wobei es sich unter Erhitzung löst und reichlich rothe Dämpfe entwickelt; auf Zusatz von Wasser fällt das Nitrocumol nieder. Es ist ein gelbliches Oel von schwächerem und weniger angenehmen Geruch als Nitrobenzol; es ist schwerer als Wasser.

Durch fortgesetztes Erhitzen mit Salpetersäure wird es theils in Binitrocumol, theils in Nitrobenzoësäure verwandelt. Schwefelammonium in weingeistiger Lösung, sowie Eisen und Essigsäure reduciren es zu Cumidin (s. d. S. 242).

Binitrocumol.

Binitrocumen, Nitrocumylnitrür, Nitrocumenylnitrür, Binitrocume[1]: $C_{18}H_{10}(NO_4)_2$. Wird durch Kochen von Cumol oder Nitrocumol mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten.

Die Einwirkung erfolgt schwierig und ist erst nach wiederholter Erneuerung der Salpetersäure vollständig (Ritthausen). Das Binitrocumol krystallisirt und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen Blättchen erhalten. Es wird von alkoholischer, aber nicht von wässe-

---

[1]) Literatur s. unter Cumol.

riger Kalilauge zersetzt; Salzsäure fällt aus der Lösung braune Flocken; Schwefelammonium verwandelt es in Nitrocumidin[1]) (s. S. 244).

Sulfocumolsäure.

Cumenschwefelsäure, Cumyldithionsäure, Cumenylschweflige Säure, Cumolschwefelsäure, Sulforetinylsäure(?) *Acide sulfo-cumenique*, *Acide cumenyl-sulfureux*. Formel des Hydrats: $C_{18}H_{12}S_2O_6$; d. i. $HO . C_{18}H_{11}S_2O_5$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Doppelsäure bildet sich bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Cumol; man mengt 1 Thl. Cumol mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure und lässt es in einem Cylinderglase, oder bei grösseren Massen in einer verschlossenen Flasche so lange stehen bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, wobei sie eine farblose Lösung giebt ohne dass Cumol sich abscheidet, wenn das Gemenge lange genug stand; man sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt und dampft in der Wärme ab, wobei bis auf den letzten Tropfen dasselbe Salz krystallisirt. Die freie Säure ist noch nicht dargestellt; die Salze derselben sind alle löslich; das Barytsalz fällt weder die Kalksalze, noch die Blei-, Quecksilber-, Kupfer-, Wismuth- und Nickelsalze.

Sulfocumolsaurer Baryt, $BaO . C_{18}H_{11}S_2O_5$, wie oben angegeben dargestellt, wird durch Pressen zwischen Papier rein erhalten. Das Salz bildet weisse perlmutterglänzende Krystallschuppen; es löst sich leicht in Wasser, besonders auch in heissem; die wässerige Lösung wird beim Kochen nicht zersetzt, es löst sich auch in absolutem Alkohol wie in Aether.

Das Cumol aus Harzöl (Retinyl von Pellétier und Walter) giebt mit Schwefelsäure eine Säure, deren Barytsalz sich von dem aus reinem Cumol dargestellten Salz nur dadurch unterscheidet, dass es weniger leicht krystallisirt, als dieses, und sich schwieriger in absolutem Alkohol löst; es ist wahrscheinlich, dass diese Verschiedenheit nur von Unreinigkeiten bedingt war (Cahours und Gerhardt[2]). *Fe.*

Cumoläther, Cumolalkohol s. unter **Chlorcumol** (bei Cuminol S. 254).

Cumolschwefelsäure, syn. **Sulfocumolsäure** (s. oben).

Cumonitril, Cyancumenyl, Cumenylcyanür. Von Field[3]) (1847) entdeckt. Formel: $C_{20}H_{11}N$ oder $C_{18}H_{11}Cy$. Es bildet sich aus cuminsaurem Ammoniak durch Verlust von Wasser, und

---

[1]) Cahours, Compt. rend. T. XXIV, p. 315. — Nicholson, Chem. Soc. Quart. Journ. T. I, p. 2; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 58. — Ritthausen, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 79; Pharm. Centralbl. 1854, S. 350.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 90; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 92. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 51.

kann als die Cyanverbindung von Cumenyl, $C_{18}H_{11}$, angesehen werden. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$\underbrace{NH_4O\,.\,C_{20}H_{11}O_3}_{\text{Cuminsaures Ammoniak}} = \underbrace{C_{20}H_{11}N}_{\text{Cumonitril.}} + 4\,HO$$

Dieses Nitril bildet sich bei der trockenen Destillation von cuminsaurem Ammoniak (Field), wie bei der Einwirkung von Bromcyan auf cuminsaures Kali neben Bromkalium und Kohlensäure (Cahours[1]), und neben Sulfophenylsäure oder dessen Silbersalz beim Erhitzen von Cumylsulfophenylamid oder seiner Silberverbindung (s. Bd. II, 1, S. 882 u. 883) (Gerhardt und Chiozza[2]).

Diese Bildungen gehen in folgender Weise vor sich:

$$\underbrace{KO\,.\,C_{20}H_{11}O_3}_{\text{Cuminsaures Kali}} + \underbrace{C_2NBr}_{\text{Bromcyan}} = \underbrace{C_{20}H_{11}N}_{\text{Cumonitril}} + C_2O_4 + KBr$$

$$\underbrace{C_{20}H_{11}O_2\,.\,C_{12}H_6S_2O_4\,.\,N}_{\text{Cumylsulfophenylamid}} = \underbrace{C_{20}H_{11}N}_{\text{Cumonitril}} + \underbrace{C_{12}H_6S_2O_6}_{\text{Sulfophenylsäure.}}$$

Wird cuminsaures Ammoniak zum Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse in lebhaftem Kochen erhalten, so destilliren mit dem Wasser Tropfen eines schwach gelblichen Oels über; geht von diesem Oel nur noch wenig über, so trennt man das Uebergegangene von dem wässerigen Destillat, setzt letzteres wieder zu dem Rückstand in der Retorte und wiederholt das Erhitzen. Das erhaltene Oel wäscht man zuerst mit Ammoniak, darauf mit Chlorwasserstoffsäure, zuletzt mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt es. Das in der Mitte der Rectification Uebergehende zeigt den Siedepunkt 230° C. bei 758,5mm Barometerstand; es ist das Cumonitril.

Dieses ist eine farblose das Licht stark brechende stark und angenehm riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, etwas löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Specif. Gewicht = 0,765 bei 14° C. Der Dampf brennt mit heller stark russender Flamme. Starke Salpetersäure wirkt nur wenig darauf ein; nach dem Kochen mit derselben setzen sich nach einigen Tagen Krystalle von Cuminsäure ab. Beim Erhitzen mit Kalium färbt sich das Cumonitril dunkler, unter Bildung einer anderen ölartigen Verbindung und Cyankalium. Alkoholische Kalilösung wirkt nicht unmittelbar auf das Cumonitril ein, aber nach ein oder zwei Tagen erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, einem Gemenge von Cuminamid und Cumonitril.

Fe.

Cumo-Salicyl, syn. **Cumin-Salicyligsäure-Anhydrid** (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 75).

Cumoxyl, syn. **Cumyl**.

Cumoyl nennt Weltzien den Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{11}$, das Radical, welches man im Cuminol (Cumoylhydrat) wie in der Cuminsäure annehmen kann.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 201; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 320. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 151.

Cumyl, Cumoxyl. Das sauerstoffhaltende Radical der Cuminsäure. Formel in den Verbindungen: $C_{20}H_{11}O_2$. Es ist (1852) von Chiozza[1]) zuerst isolirt dargestellt; das freie Molekül hat die Formel $C_{40}H_{22}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\C_{20}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}$.

Das Cumyl wird durch Einwirkung von Chlorcumyl auf Cuminol oder Cuminolkalium erhalten; die Bildung lässt sich hier so darstellen:

$$\underbrace{C_{20}H_{11}O_2 . H}_{\text{Cuminol}} + \underbrace{C_{20}H_{11}O_2 . Cl}_{\text{Chlorcumyl}} = C_{40}H_{22}O_4 + HCl$$

$$C_{20}H_{11}O_2 . K + C_{20}H_{11}O_2 . Cl = C_{40}H_{22}O_4 + KCl.$$

Zur Darstellung von Cumyl mischt man äquivalente Mengen von frisch bereitetem Cuminol-Kalium und Chlorcumyl, die Masse wird zuerst flüssig, bei gelinder Temperaturerhöhung teigig, unter Abscheidung von Chlorkalium. Behandelt man dieselbe zuerst mit Wasser, darauf, um unzersetztes Chlorcumyl oder etwa gebildete Cuminsäure abzuscheiden, mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder mit einer schwachen Lösung von kaustischem Kali und schüttelt zuletzt mit Aether, so enthält die obenauf schwimmende ätherische Schicht das Cumyl in Lösung. Beim Behandeln von Cuminol mit Chlorcumyl wirkt die freie Salzsäure leicht auf Cuminol ein und bildet secundäre Producte.

Das Cumyl ist ein dickes Oel, schwerer als Wasser; in der Kälte besitzt es nur einen schwachen Geruch; bei gelindem Erwärmen aber entwickelt dasselbe einen angenehmen Geruch, an den der Geranien erinnernd. Es erstarrt in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis und bildet dann eine ganz farblose unkrystallinische Masse. Ziemlich löslich in siedendem Alhohol, in kaltem nur wenig löslich. Siedet über 300° C. und zersetzt sich dabei in Cuminsäure und andere weniger sauerstoffhaltige Producte, während in der Retorte ein schwarzer kohliger Rückstand bleibt. Es entzündet sich nur schwierig und brennt mit russender Flamme. Mit einer kleinen Menge Kalihydrat erhitzt, verwandelt sich das Cumyl in cuminsaures Kali, wähend sich zugleich der starke charakteristische Geruch des Cuminols entwickelt. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung wird es in ähnlicher Weise zersetzt; wässeriges Kali wirkt langsam ein. Rauchende Salpetersäure löst das Cumyl schon in der Kälte, und ohne Entwickelung von rothen Dämpfen, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein röthlich gelbes weiches Harz ab neben etwas Cuminsäure. Schwefelsäurehydrat zersetzt das Cumyl schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure geschwärzt. Von den Verbindungen des Cumyls sind verschiedene bekannt. *Fe.*

Cumylamid, syn. Cuminamid.

Cumylamidoxyd, syn. Cumylaminsäure oder Cuminaminsäure (S. 261).

Cumylbenzoylsulphophenylamid s. unter Benzol 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 884.

---

[1]) Annal. de chim et phys. [3.] T. XXXIX, p. 216; Compt. rend. T. XXXV, p. 225; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 102; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 178.

Cumylbromür, syn. Bromcuminol (s. S. 252).

Cumylchlorür, syn. Chlorcuminol (S. 253).

Cumylchlorür. Zersetzungsproduct der Cuminsäure durch Phosphorchlorid. Formel: $C_{20}H_{11}O_2Cl$. Isomer mit Chlorcumol (s. S. 253). Von Cahours[1]) dargestellt und untersucht. Es entsteht bei Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Cumylsäure:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_4}_{\text{Cuminsäure}} + PCl_5 = \underbrace{C_{20}H_{11}O_2 . Cl}_{\text{Cumylchlorid.}} + PO_2Cl_3 + HCl$$

oder bei Behandlung von cuminsaurem Natron mit Phosphorchlorid oder Phosphoroxychlorid.

Zur Darstellung des Chlorürs mengt man die Cuminsäure mit dem Perchlorid und erwärmt schwach, die Reaction geht schon unter 50° bis 60° C. vor sich; es entwickelt sich Salzsäure und durch Destillation wird ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Cumylchlorür erhalten; man rectificirt es und fängt das zwischen 250° und 260° C. Uebergehende für sich auf. Auch durch Erwärmen von Phosphorchlorid mit cuminsaurem Kali wird Chlorcumyl neben phosphorigsaurem Alkali gebildet, welches letztere beim Destilliren aber leicht verändernd auf Chlorcumyl einwirkt, so dass phosphorhaltende Destillate erhalten werden.

Das Cumylchlorür ist eine wasserhelle sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,07 specif. Gewicht bei 15° C., es siedet zwischen 256° und 258° C. Es zersetzt sich leicht in feuchter Luft, sowie bei Berührung mit Wasser, indem sich Salzsäure und Cuminsäure abscheiden; beim Kochen mit wässerigen Alkalien findet die Zersetzung in Chlormetall und cuminsaures Alkali rasch statt.

Das Chlorcumyl erhitzt sich mit Weingeist stark, es bildet sich Salzsäure und cuminsaures Aethyloxyd. Mit trockenem Ammoniakgas so wie mit kohlensaurem Ammoniak bildet es unter Erhitzung Cuminamid, und ebenso mit Anilin Cumanilid (Unterschied von dem ähnlichen und isomeren Chlorcuminol S. 253).

Das Cumylchlorid zersetzt sich in Berührung mit Salzen verschiedener organischer Säuren häufig in der Art, dass sich Anhydride von Doppelsäuren bilden, so mit cuminsaurem Natron (Cuminsäureanhydrid), mit salicylsaurem, önanthylsaurem, essigsaurem, benzoësaurem, carbolsaurem Natron die Anhydride von Cumin-Oenanthylsäure, Cumyl-Essigsäure u. s. w. bildend; mit Cuminol-Kalium giebt es Cumyl, mit Sulfophenylamid Cumylsulfophenylamid, mit salicyliger Säure Cumo-Salicyl und ähnliche Producte mehr.

Das Glycocoll-Silberoxyd zerlegt sich mit Cumylchlorür in Chlorsilber und Cuminursäure (s. d. Art.). *Fe.*

Cumyldithionsäure, syn. Sulfocumolsäure (s. S. 267).

Cumylnitrür, syn. Nitrocumol (S. 266).

---

[1]) Compt. rend. T. XXII, p. 846; T. XXV, p. 724; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 347; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 254; Bd. LXX, S. 45.

Cumylsäure, syn. Cuminsäure.

Cumylsalicylamid, Cumylsalicylaminsäure, s. Bd. VII, S. 70 unter Salicylamide.

Cumylsulfophenylamid s. unter Benzol, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 882 und 883.

Cumylwasserstoff, syn. Cumol (s. S. 264).

Cupelle, die richtigere Bezeichnung für Capelle (von *cupella*, Fässchen, nach Wittstein) s. unter Bäder Bd. II, 1, S. 610 und unter Abtreiben Bd. I, S. 50.

Cupelliren, syn. Abtreiben (s. Bd. I, S. 50).

Cupolöfen, Cupoloöfen s. unter Schachtöfen (1. Aufl. Bd. VII, S. 285).

Cupramin, Cuprammonium s. unter Basen, organische Bd. II, 1, S. 752 u. 1. Aufl. Bd. IV, S. 729.

Cuprit, syn. Rothkupfererz.

Cuproplumbit, $2 PbS + Cu_2S$ (nach Plattner's [1]) annähernder Bestimmung), von Breithaupt als Species aufgestellt, ein in Chili vorkommendes derbes Mineral mit deutlichen Spaltungsflächen nach den Hexaëderflächen, schwärzlich bleigrau mit schwarzem Strich, undurchsichtig, metallisch glänzend, hat das specif. Gewicht = 6,408 bis 6,428, die Härte = 2,5 und ist etwas milde. Vor dem Löthrohre auf Kohle leicht schmelzbar, mit Soda ein kupferhaltiges Bleikorn gebend, im Glasrohre schmelzbar und schweflige Säure gebend. Nach G. Ulrich [2]) soll sich dieses Mineral in geringer Menge am M'Ivor in Victoria in Australien gefunden haben. Es ist im Aussehen feinkörnigem Bleiglanz nicht unähnlich, hat die Härte = 3,0 bis 4,0 und scheint rhomboëdrischen Blätterdurchgang zu haben. *K.*

Curare [3]), Urari, Woorara, Woorali, Wourali, eines der mancherlei Pfeilgifte der Indianer. Dasselbe wird namentlich von den Indianern des südlichen Amerikas benutzt, und, nach A. v. Humboldt, aus einer zur Familie der Strychneen gehörenden Liane, in Südamerika

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 672. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. Bd. XVIII, S. 221.
[3]) A. Humboldt, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXIX, p. 30. — Boussingault et Roulin, ebendas. T. XXXIX, p. 24. — Pelletier et Petroz, ebendas. T. XL, p. 213. — Kölliker, Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. X, S. 3 u. 235. — Cl. Bernard, Compt. rend. T. XXXI, 1850, 14. Oct.; T. XLIII, 1856, 3. Nov. — Pavy, Guy's hosp. rep. [3.] Vol. II, 1856. — Ch. Cogswell, Assoc. Journ. Febr. 1855. — Vulpian, l'Union méd. 1857, p. 7. — Pelikan, Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. XI, S. 401. — Maigron et Bouisson, Compt. rend. T. XLVIII, p. 233. — Funke, Ber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. math. phys. Cl. 1859, Bd. I. — Thibeaud, l'Union méd. 1856, p. 154. — Alvaro Reynoso, l'Union méd. 1855, p. 47. — Wundt, N. Jahrb. f. Pharm. Bd. XIII, S. 293. — Brainard et Greene, Gaz. hebdom. 1854, T. I, p. 23. — Vella, Compt. rend. T. XLIX, p. 330. — Manec, Ibid. p 393 et 405. — Brodie, Ibid. p. 503. — Moreau, Compt. rend. T. LI, p. 573. — Die älteren Beobachtungen über die Wirkungen des Curare finden sich in Christison's Treatise on poisons, in Orfila's Toxicologie, Magendie's Abhandlung über Absorption und Fontana's Traité des poisons zusammengestellt.

Mavacure genannt, gewonnen, indem man das wässerige Extract dieser Pflanze mit dem gummihaltigen Extract einer anderen Pflanze vermischt, um ihm dadurch Consistenz zu ertheilen. Nach dem Reisenden Schomburg stammt das Curare von *Strychnos toxicaria* oder *toxifera*. Das von Boussingault mitgebrachte Curare wird von Indianern eines Seitenflussthals des Amazonenstroms durch Behandlung der Rinde einer Liane mit Wasser von 30° C. bereitet. Nach v. Martius dagegen wird das Curaregift aus dem eingedickten Saft von *Lasiostoma cirrhosum* bereitet, dem noch andere Bestandtheile, z. B. ein Auszug aus der Wurzel von *Piper geniculatum*, zugesetzt werden. Nach Humboldt vergiften sich die Erde essenden Otomaken am Orinoko den Daumennagel mit Curare; blosse Eindrücke mit solchem Nagel wirken schon tödtlich, wenn das Curare sich dem Blut beimischt; damit vergifteter Pfeile bedienen sich die Indianer auch auf der Jagd, weil die damit getödteten Thiere unbedenklich gegessen werden können.

Kölliker, der das Curare von Christison erhielt, beschreibt es als eine glänzend braunschwarze spröde harzartige Masse, welche bis auf einen kleinen Rückstand in kaltem und warmem Wasser löslich ist; es löst sich wenig in absolutem Alkohol, leicht in wässerigem Weingeist, nur theilweise in Aether, schmeckt stark bitter, ist von neutraler Reaction, und verbrennt erhitzt mit gelbrother Flamme unter Entwickelung unangenehm riechender Dämpfe. In dem in Wasser unlöslichen Theil zeigte die mikroskopische Untersuchung vegetabilisches Zellgewebe, in den Rückständen von den weingeistigen Auszügen aber auch prismatische Krystalle, die er ohne zureichende Gründe für phosphorsaures Kali hält. Kölliker glaubt, das sein Curare mit dem Schomburg's identisch sei. Auch Pavy beschreibt das Curare als ein eine bräunliche extractartige in Wasser lösliche Masse.

Seine chemische Natur ist noch keineswegs aufgeklärt; während Boussingault und Roulin (s. unten) ein eigenthümliches giftiges Alkaloid, das Curarin, daraus darstellten, glauben Andere die Wirkung des Curare dem darin enthaltenen Strychnin zuschreiben zu müssen.

Die giftigen Wirkungen des Curare scheinen zuerst von Brodie 1811 bis 1812 näher geprüft worden zu sein; einige Jahre darauf 1818 stellte Emmert darüber Untersuchungen an, 1839 endlich beschäftigte sich Waterton damit. Seither hat es zu höchst ausgedehnten physiologischen Versuchen Veranlassung gegeben. Es ist hier nicht der Ort, auf alle diese zunächst für die Nervenphysiologie wichtigen Versuche einzugehen, besonders da sie die Frage nach dem Wirkungsmodus des Curare als eine auch Heute noch nicht abgeschlossene erscheinen lassen. Es wird genügen, nach den übereinstimmenden Ergebnissen der Versuche die Wirkung des Curare im Allgemeinen festzustellen.

Frühere Beobachter haben angegeben, dass das Curaregift nur vom Blut und von Wunden aus wirke, und in den Magen gebracht vollkommen unschädlich sei. Es ist gewiss, dass das Curare vom Blut und von Wunden aus besonders rasch wirkt, allein in grösseren Gaben wirkt es auch von der Schleimhaut des Magens aus als Gift. In den Versuchen von Pelikan starben Kaninchen, nachdem ihnen 0,3 Grm. in den Magen gebracht waren, dagegen blieben in anderen Versuchen desselben Arztes 0,063 Grm. ohne Wirkung. Seinem Charakter nach gehört das Curare zu den nervenlähmenden Giften. Das Gift

lähmt durch das Blut die motorischen Nerven der willkürlichen Muskeln, und zwar scheint es schon nach wenigen Minuten die Nervenenden in den Muskeln selbst zu lähmen, die sensitiven Eigenschaften der Nerven bleiben dabei jedoch thätig. Gehirn und Rückenmark werden von Curare weniger angegriffen, die Nerven der unwillkürlichen Muskeln dagegen scheinen durch dasselbe ebenfalls gelähmt zu werden. Willkürliche so wie glatte Muskeln bleiben bei Curarevergiftung vollkommen reizbar, zeigen jedoch eine grössere Geneigtheit zu bloss örtlichen Contractionen. Im Allgemeinen scheint die Todtenstarre in diesen Muskeln später einzutreten als sonst.

Das Blut der mit Curare vergifteten Thiere ist flüssig und dunkel, und gerinnt leicht. Curare mit Blut direct gemengt, verhindert dessen Gerinnung nicht, doch wird das Blut ebenfalls dunkel und röthet sich an der Luft kaum. Das Blut der mit Curare vergifteten Thiere hat ebenfalls giftige Eigenschaften, doch in geringerem Grade; auch local auf Nerven gebracht tödten Curarelösungen, wenn sie concentrirt sind, dieselben; auf Gehirn und Rückenmark äussern sie keine Wirkungen. Wenn endlich bei mit Curare vergifteteten Thieren durch künstliche Respiration die Circulation im Gange erhalten wird, so können sich die Thiere wieder erholen (Brodie), dabei zeigt sich eine Reihe von Secretionen mehr oder weniger auffallend vermehrt (Bernard. Kölliker). Der Tod durch Curare erfolgt durch Lähmung der Athemnerven. Während Cl. Bernard, Kölliker, Pelikan übereinstimmend den Wirkungsmodus des Curare von dem des Strychnin namentlich verschieden fanden, sind Maigron und Bouisson, so wie Funke durch ihre Versuche zu dem Ergebnisse gekommen, dass zwischen den Wirkungen des Curare und des Strychnins ein wesentlicher Unterschied nicht bestehe.

Als Gegengifte bei Curarevergiftungen hat man Jod (Brainard und Greene), Brom, Chlor, Salpetersäure und Aetzkali (Alvaro Reynoso) vorgeschlagen, welche das Gift entweder zerstören oder verändern. Alvaro Reynoso injicirte 0,2 Grm. Curare in Wasser vertheilt, unter die Haut eines Hundes, und ätzte dann die Stelle mit Brom; es trat keine Wirkung ein. Versetzte er 0,05 Grm. Curare mit einigen Tropfen Bromlösung, und entfernte das freie Brom durch kohlensaures und unterschwefligsaures Natron, so hatte das Curaregemisch keinerlei giftige Wirkung mehr.

Das Curare ist als Antidot bei Strychninvergiftungen vorgeschlagen und ohne Erfolg angewendet worden. Als Heilmittel bei Tetanus wurde es von Thibeaud, Hobart u. A. vorgeschlagen, und in neuester Zeit auch wirklich mit Erfolg in einem Falle von Wundstarrkampf von Vella in Turin angewendet. In anderen Fällen (Manec. Gintrac) blieb seine Anwendung ohne Erfolg [1]. *G.-B.*

Curarin [2]. Man erhält diesen wirksamen Bestandtheil des Curare, nach Boussingault und Roulin, indem man das gepulverte Curare mit Alkohol heiss extrahirt, den Auszug mit Wasser vermischt, den Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit von dem sich absetzenden Harz abgiesst, durch Thierkohle entfärbt und mit

---

[1]) Buchn. N. Repert. 1859, Bd. VIII, S. 467; Compt. rend. T. LXI, p. 573; Archiv d. Pharm. Bd. CII, S. 362. — [2]) Literatur s. b. d. Art. Curare.

Gallustinctur fällt. Der braungefärbte bitter schmeckende Niederschlag ist Curarin verbunden mit Gerbstoff. Er wird nach dem Auswaschen mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt, und so lange mit krystallisirter Oxalsäure versetzt, bis er vollständig aufgelöst ist. Die saure Flüssigkeit wird durch Behandeln mit Magnesia von Oxalsäure und Gerbsäure befreit, wo dann das Curarin in Auflösung bleibt. Die Auflösung wird eingedampft, nochmals in Alkohol gelöst und im luftleeren Raume verdunstet.

Nach Pelletier und Petroz befreit man den weingeistigen Auszug des Curare durch Aether von Harz und Fett, schlägt durch Bleiessig fremde Materien nieder und entfärbt durch Thierkohle, nachdem das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt ist. Das Filtrat versetzt man nach dem Verdunsten mit schwefelsäurehaltigem Alkohol (besser wässeriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure), um die Essigsäure auszutreiben, fällt die Schwefelsäure durch Barytwasser, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und verdunstet zur Trockne.

Aehnlich lässt sich Curarin nach Trapp aus dem wässerigen Extract des Curare bereiten.

Das Curarin stellt eine gelbliche hornartige, nur in dünnen Lagen durchscheinende, durchaus nicht krystallinische Masse dar, die an der Luft zerfliesst. Sie schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Terpentinöl, und bildet mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure unkrystallisirbare neutrale bitter schmeckende Salze. Von Gerbstoff wird es gefällt.

Nach den Versuchen von Pelikan zeigt das Curarin gegen chromsaures Kali und Schwefelsäure, Ferridcyankalium und Schwefelsäure und gegen Bleisuperoxyd dasselbe Verhalten wie Strychnin; nur sind die Reactionen stabiler wie beim Strychnin. Auch die Reaction des Galvanismus auf Curarin ist dieselbe wie auf Strychnin. Man erhält in beiden Fällen eine rothe Färbung am positiven Pole der Kette.

Die Wirkungen des Curarins sind, nach Pelikan, der des Curare vollkommen analog. 0,05 Grm. Curarin unter die Haut eines Kaninchens gebracht, tödteten dasselbe in kurzer Zeit. Nach Pelikan giebt es kein Gegengift gegen Curare und Curarin. *(Wl.) G.-B.*

Curcumagelb, Curcumin. Der Farbstoff der Curcuma- oder Gelbwurzel, der *Rad. curcumae long.*, von *Amomum Curcuma* L., einer in China, Java und Ostindien einheimischen Pflanze. Dieser Farbstoff ist von Pellétier und von Vogel[1]) untersucht, aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt. Es besteht, nach Vogel jun., aus 68,6 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 24,0 Sauerstoff; die Bleisalze gaben einen Gehalt von Bleioxyd, der zwischen 43,6 und 56,3 Proc. schwankte; danach lässt sich die Formel $C_{16}H_{10}O_4$ (die Bleisalze zu $PbO . C_{16}H_{10}O_4$ und $3 PbO . 2 C_{16}H_{10}O_4$) berechnen, deren Richtigkeit durch weitere Untersuchungen jedoch noch zu beweisen ist.

Zur Darstellung von Curcumagelb kocht man die gepulverten Wur-

---

[1]) A. Vogel, Schweigger's Journ. Bd. XVIII, S. 212. — Pellétier et Vogel, Journ. de pharm. Juill. 1815, p. 259. — Vogel jun., Journ. de pharm. [2.] T. II, p. 20; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 297.

zeln wiederholt mit Wasser aus, so lange sich dieses noch färbt, um alle gummiartigen und extractiven Theile zu entfernen; man trocknet den ausgekochten Rückstand und zieht ihn mit kochendem Alkohol von 0,80 specif. Gewicht aus; von dem klaren braunrothen Filtrat wird der grössere Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand zur Trockne verdampft und die so erhaltene braune Masse mit heissem Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung lässt beim Verdampfen Curcumin zurück, welches noch etwas flüchtiges Oel und Spuren Chlorcalciums enthält. Das durch Verdampfen des Aethers erhaltene unreine Curcumin wird daher in Alkohol gelöst und mit Bleizucker gefällt.

Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und der abfiltrirte und getrocknete Niederschlag mit Aether behandelt, wo sich das Curcumin auflöst, während Schwefelblei zurückbleibt. Beim Verdampfen des Aethers erhält man das Curcumin rein, in geruchlosen durchscheinenden nicht krystallinischen Schuppen, die beim Zerreiben ein schön intensiv gelbes Pulver liefern. Nach einem nicht genauer beschriebenen Verfahren soll man die Curcumawurzel mit Schwefelkohlenstoff ausziehen, den beim Abdestilliren bleibenden Rückstand dann mit Wasser unter Zusatz von wenig Aetznatron in der Kälte ausziehen, und aus dem Filtrat durch verdünnte Salzsäure das Curcumin fällen (Lepage). 1000 Grm. Curcumawurzel geben so etwa 30 Grm. Curcumin.

In Masse ist das Curcumin zimmtbraun, beim durchfallenden Lichte dunkelroth. Es löst sich sehr wenig selbst in siedendem Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Die alkoholische Auflösung wird durch Leimlösung gefällt. Es schmilzt bei 40° C.

Am Sonnenlichte bleicht das Curcumin nach und nach und wird gelblich weiss. In concentrirter Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure löst es sich leicht mit carmoisinrother Farbe; bei Wasserzusatz verschwindet die Farbe, indem sich grünlich gelbe Flocken von unverändertem Curcumin absetzen. Von concentrirter Essigsäure wird es ohne Farbenänderung aufgelöst; Salpetersäure zersetzt es in nicht weiter untersuchte Producte.

Borsäure ändert die Farbe des in Weingeist gelösten Curcumins nicht; beim Abdampfen setzt sich aber eine carmoisinrothe Verbindung ab. Curcumapapier wird indessen von einer weingeistigen Borsäurelösung intensiv orangeroth gefärbt; diese Färbung zeigt sich aber erst nach dem Trocknen des Papiers an der Luft, sie wird auf Zusatz einer stärkeren Säure deutlicher, ist dann nach dem Eintrocknen reiner und stark roth (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 194). Eine Boraxlösung giebt auf Curcumapapier sogleich eine beim Trocknen aber fast ganz verschwindende Färbung; auf Zusatz von stärkeren Säuren zeigt sich sogleich die Reaction der Borsäure. Das durch Borsäure gebräunte Curcumapapier wird durch Zusatz von Ammoniak und auch durch andere alkalische Lösungen blau (Vogel jun.); nach Rose wird es durch Alkalien schwärzlich. Eine ähnliche Färbung wie Borsäure bringen auf Curcumapapier auch die Tantalsäuren, die Titansäuren, die Säuren von Niobium und Zinnsäuren hervor, nach Brush auch die Lösungen von Zirkonsäure in starken Säuren; nach Müller [1]) auch eine salzsaure Lösung von molybdän-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 118.

saurem Ammoniak; die Färbung tritt beim Trocknen deutlich hervor; doch ist sie etwas verschieden von der durch Borsäure bewirkten Färbung.

In Alkalien ist das Curcumin mit rothbrauner Farbe löslich; die gleiche Färbung bewirken die basischen Bleioxyd- und Uranoxydsalze; diese unterscheidet sich von der durch Borsäure bewirkten Färbung dadurch, dass sie sogleich entsteht und nach dem Trocknen einen Stich ins Violette zeigt; bei schwach alkalischer Lösung wie Kalkwasser verschwindet sie beim Trocknen aber fast ganz. Diese Färbung macht das Curcumin besonders geeignet als Reagens auf Alkalien zu dienen (s. unter Curcuma). *Fe.*

Curcumawurzel, *Radix Curcumae* L., von denen man lange und runde unterscheidet. Von *Amomum Curcuma* einer in Ostindien und Java einheimischen Pflanze, die im Handel auch unter dem Namen *Terra merita*, Turmerie, vorkommt. Sie enthält, nach Pellétier und Vogel, ein stark riechendes flüchtiges Oel, Gummi, gelben Farbstoff (Curcumin), braunen Farbstoff, Stärkmehl, Holzfaser und etwas Chlorcalcium. Die Wurzel wird in der Wollen- und Seidenfärberei benutzt; die Farbe ist aber, obwohl schön, nicht haltbar; sie dient ferner in der Pharmacie zum Gelbfärben gewisser Salben und hauptsächlich in Indien auch zum Würzen von Speisen (*Curry-powder*). Die weingeistige Curcumatinctur, oder das mit Curcuma gefärbte Papier dienen als Reagens auf freies Alkali, so wie auf geringe Spuren Borsäure (s. Curcumin); man bereitet sich das Curcumapapier, indem man Streifen von feinem Filtrirpapier in die concentrirte wässerige Abkochung oder besser in die Tinctur aus 1 Thl. Wurzel mit 6 Thln. Branntwein taucht und trocknen lässt. Nach Pettenkofer soll man kalkfreies Papier nehmen, am besten das sogenannte schwedische Filtrirpapier; man soll nach ihm auch, um geringe Spuren Alkali zu erkennen, nicht das Papier in die Flüssigkeit tauchen, sondern mittelst eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit auf das Papier bringen, wo sich die geringsten Spuren freien Alkalis durch eine ringförmige Färbung zu erkennen giebt (s. unter Atmosphäre 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 455).

Daniell[1]) beschreibt eine im Westen Afrika's häufig vorkommende Curcumawurzel von *Canna speciosa* Roxb., welche im Geruch und Geschmack und in den chemischen Eigenschaften ganz mit der ostindischen Curcumawurzel übereinkommt. *Fe.*

Curcumin s. Curcumagelb.

Cusconin, Cusco-Cinchonin, identisch mit Aricin (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 196).

Cusparin, Galipein. Ein krystallisirbarer nicht basischer Körper, welcher von Saladin[2]) in der echten Angusturarinde von *Cusparia febrifuga* Humb. (*Galipea officinalis* Hank.) gefunden, aber wenig genau untersucht worden, doch ist dieser Körper verschieden von dem angeblichen Angusturin von Brandes (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 1003). Herzog[3]) gelang es auch nicht, den krystallinischen Stoff von Saladin aus der Angusturarinde zu erhalten.

---

[1]) Pharm. Journ. and Transact. Nov. 1859, p. 258.

[2]) Journ. de pharm. T. XXII, p. 662; Journ. de chim. et de méd. T. IX, p. 338.

[3]) Archiv d. Pharm. [2.] T. XCIII, p. 146; Chem. Centralbl. 1858, S. 180.

Zur Darstellung von Cusparin zieht man, nach Saladin, 1 Thl. echte Angusturarinde mit 3 Thln. starkem Alkohol aus und überlässt den Auszug unter 0° C. der freiwilligen Verdunstung. Es bildet sich eine warzenförmige undeutliche Krystallisation, in einer färbenden extractähnlichen Masse eingehüllt. Durch Pressen, Waschen mit Wasser und Aether, Auflösen in Alkohol von 0,833 specif. Gewicht, Behandeln mit Bleioxydhydrat und nochmaliges Umkrystallisiren wird das Cusparin rein erhalten.

Das bei einer Temperatur von 6° bis 8° C. krystallisirte Cusparin bildet Nadeln und unregelmässige Tetraëder. Es schmilzt in gelinder Wärme, indem es dabei 23,09 Proc. von seinem Gewicht verliert. Wasser löst davon bei 15° C. 0,54 Proc., bei 60° C. 0,71 Proc., bei 100° C. 1,1 Proc.; Alkohol von 0,853 specif. Gewicht löst bei 12° C. 37 Proc. auf; es ist unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Es kann bis 133° C. ohne Zersetzung erhitzt werden, in höherer Temperatur sublimirt es nicht, sondern liefert stickstofffreie Producte. Durch Chlor wird es unter Zersetzung gelb, durch Jod und Brom braun, durch rauchende Salpetersäure grünlich, durch Schwefelsäure braunroth; durch Alkalien wird es nicht verändert. Die wässerige Auflösung wird durch Eisen-, Blei- und Zinnsalze nicht gefällt; Gallustinctur bringt in der wässerigen und alkoholischen Auflösung einen käsigen Niederschlag hervor. *Fe.*

Cuticula. Die Cuticula der Pflanzen ist namentlich von Payen[1]) und von Fremy[2]) untersucht. Nach Ersterem enthält sie ausser Fett, Eiweissstoff und unorganischen Bestandtheilen Cellulose; nach Fremy enthält sie einen von der Cellulose wesentlich verschiedenen Stoff, das Cutin, welche Substanz Fremy darstellt, indem er die Blätter oder die Epidermis derselben mit Salzsäure kochen lässt, dann mit gelöstem Kupferoxyd behandelt, und nun auswäscht, zuerst mit Salzsäure, dann mit verdünnter Kalilösung, darauf mit Alhohol und endlich mit Aether; es bleibt dann das Cutin als eine structurlose mit Oeffnungen durchsetzte Membran zurück; die Cuticula der Blätter vom Aepfelbaum bestand aus 73,7 Kohlenstoff, 11,3 Wasserstoff und 15,0 Sauerstoff, welche Zusammensetzung sich der der fetten Körper nähert. Das Cutin ist in den neutralen Lösungsmitteln unlöslich, wird auch von verdünntem Kali und Ammoniak, von wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak, von siedender Salzsäure, von kalter Schwefel- und Salpetersäure nicht verändert; siedende Salpetersäure zersetzt das Cutin und bildet Korksäure und Bernsteinsäure neben anderen Producten, wie sie bei gleicher Behandlung von fetten Körpern entstehen. Durch siedende Kalilauge wird das Cutin verseift, die Seife giebt bei Zersetzung mit Säuren eine flüssige Fettsäure, wie es scheint verschieden von der Oelsäure.

Payen nimmt nach wiederholten Untersuchungen noch an, dass die Cuticula ein Gemenge sei von Proteïnstoffen mit Fetten, Cellulose- und Aschenbestandtheilen. *Fe.*

Cutin s. unter Cuticula.

---

[1]) Compt. rend. T. XLII, p. 1194; T. XLVIII, p. 772. p. 893; Jahresber. 1859, S. 537 u. 539. — [2]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 667; Journ. de pharm. [3.] T. XXXVI, p. 5; Jahresber. 1859, S. 535 u. 540.

Cyamelid s. unter **Cyansäure** S. 303.

Cyamelursäure. Zersetzungsproduct des Mellans durch Kalilauge. Von Henneberg (1850) entdeckt. Formel: $C_{12}H_4N_7O_6$ nach Henneberg[1]), $C_{12}H_4N_8O_4$ nach Gerhardt[2]), $C_{12}H_3N_7O_6$ nach Liebig[3]). Die Säure ist dreibasisch und die Formel daher $3HO.C_{12}N_7O_3$.

Die Cyamelursäure bildet sich aus dem Mellan nach folgender Gleichung (Liebig):

$$\underbrace{2(C_{18}N_{13}K_3)}_{\text{Mellankalium}} + 18HO = 2(3KO.C_{12}N_7O_3) + \underbrace{C_{12}H_9N_9O_6}_{\text{Ammelid}} + 3NH_3$$

Man stellt die Cyamelursäure am besten aus dem cyamelursauren Kali dar; letzteres wird erhalten, wenn man 1 Thl. Mellankalium, 10 Thle. Kalilauge von 1,2 specif. Gewicht und 20 Thle. Wasser in der Siedhitze verdampft und dabei das Wasser so lange erneuert, bis die concentrirte Masse nicht mehr käsig ist, sondern sich auf der Oberfläche einige Krystallnadeln zeigen und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei von Krystallnadeln erstarrt. Das Mellankalium wird hierbei vollständig, unter Ammoniakentwickelung, zerlegt. Die Krystalle werden zuerst mit Kalilauge, darauf mit Weingeist ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten krystallisirt das Kalisalz in farblosen glasglänzenden bis $^1/_8$ Zoll langen prismatischen Nadeln aus. Um hieraus die Cyamelursäure abzuscheiden, versetzt man die Lösung des Kalisalzes mit Chlorwasserstoffsäure, wobei jene in Form eines weissen Pulvers niederfällt. Zur Reinigung der Säure löst man dieses Pulver unter Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure in kochendem Wasser, worauf sich die Cyamelursäure beim Erkalten auf dem Boden und am Rande des Gefässes in weissen krystallinischen Krusten ausscheidet, aus welchen einzelne Krystalle in Prismen mit pyramidaler Endigung hervorragen (Henneberg).

Die krystallisirte Cyamelursäure enthält 5 Aeq. (16,9 Proc.) Krystallwasser, sie färbt beim Reiben zwischen den Fingern stark ab, sie röthet Lackmus und löst sich in ungefähr 420 Thln. Wasser von 17° C., leichter in heissem. Bei 100° C. verlieren die Krystalle alles Krystallwasser. Setzt man die trockene Säure für sich einer mässigen Glühhitze aus, so nimmt sie eine gelbe Farbe an; gleichzeitig entweichen Dämpfe von Cyansäure und es bildet sich ein weisses, wahrscheinlich aus Cyanursäure bestehendes Sublimat; der gelbe Rückstand ist Mellan. Durch Kochen der Cyamelursäure mit Salpetersäure entsteht ein krystallinisches Product, wahrscheinlich Cyanursäure (Henneberg).

Die Cyamelursäure ist eine dreibasische Säure, $3HO.C_{12}N_7O_3$; sie bildet daher neutrale Salze: $3RO.C_{12}N_7O_3$; anderthalbsaure Salze, $2RO.HO.C_{12}N_7O_3$, und dreifachsaure Salze: $RO.2HO.C_{12}N_7O_3$; die Formeln dieser Salze können auch typisch bezeichnet werden:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}N_7\\R_3\end{matrix}\right\}O_6,\quad \left.\begin{matrix}C_{12}N_7\\H.R_2\end{matrix}\right\}O_6 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_{12}N_7\\H_2.R\end{matrix}\right\}O_6.$$

Die Cyamelursäure verbindet sich direct mit den Basen und treibt

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 236; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 365. — [2]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1850, p. 104. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 281; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 457; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLV, p. 358.

aus den kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus. Starke Säuren zersetzen die Salze unter Abscheidung von Cyamelursäure.

Cyamelursaures Ammoniumoxyd. Es krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, und zerfällt an der Luft, unter Bildung eines sauren Salzes.

Cyamelursaurer Baryt, $3 BaO . C_{12}N_7O_3 + HO$, wird erhalten durch Kochen einer verdünnten Lösung des cyamelursauren Kalis mit einem Ueberschusse von Chlorbarium. Es bildet locker über einander liegende mikroskopische Nadeln, welche in Wasser nur sehr schwer löslich sind. Das Krystallwasser entweicht zum grössten Theil bei 100° C., nur eine geringe Menge scheint erst bei höherer Temperatur fortzugehen.

Cyamelursaures Eisenoxyd, aus ganz neutralem Eisenchlorid mit cyamelursaurem Kali gefällt, bildet einen gelben voluminösen amorphen Niederschlag, ähnlich dem phosphorsauren Eisenoxyde.

Cyamelursaures Kali. 1) Neutrales Salz, $3 KO . C_{12} N_7 O_3 + 6 HO$, wird auf oben angegebenem Wege erhalten. Es bildet glänzende weisse oft mehrere Zoll lange Nadeln, reagirt stark alkalisch, schmeckt anfangs laugenartig, dann bitter und kratzend, löst sich in 7,4 Thln. Wasser von 18° C. und in 1 bis 2 Thln. kochenden Wassers, nicht aber in Weingeist. Seine Lösung fällt die Erden und Metalloxyde aus ihren Lösungen. Ueber Schwefelsäure und bei 100° bis 120° C. verliert das lufttrockene Salz 6 Aeq. Wasser. Es schmilzt in schwacher Glühhitze, anfangs unter Entwickelung ammoniakalischer, später saurer Dämpfe.

2) Anderthalbsaures Salz: $KO . 2 HO . C_{12} N_7 O_3 + 4 HO$. Setzt man zu einer mässig concentrirten am besten etwas erwärmten Lösung des vorigen Salzes Essigsäure, so scheidet sich dieses saure Salz in dünnen im Sonnenlichte irisirenden Blättchen aus. Aus einer kochenden Lösung krystallisirt dasselbe beim langsamen Erkalten in concentrischen Drusen von Krystallnadeln. Dieses Salz ist in Wasser etwas leichter löslich als die Säure; es reagirt sauer. Das Krystallwasser entweicht bei 120° bis 130° C. Beim Glühen hinterlässt das Salz einen gelbbraunen schmelzbaren Rückstand.

Cyamelursaures Kupferoxyd ist bläulich weiss, körnig krystallinisch; löslich in Ammoniak.

Cyamelursaure Magnesia ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Salmiak aber löslich ist.

Cyamelursaures Natron wird durch Zersetzen des kohlensauren Natrons mit Cyamelursäure erhalten; es krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Cyamelursaures Silberoxyd, $3 AgO . C_{12} N_7 O_3 + 2 HO$, wird durch Fällen als weisser käsiger Niederschlag erhalten, ist nach dem Trocknen eine weisse leicht zerreibbare Masse, schwer löslich in verdünnnter Salpetersäure; das Salz enthält bei 130° C. getrocknet noch eine geringe Menge Wassers zurück. Beim Glühen bleibt metallisches Silber zurück. *(Gr.) Fe.*

Cyan[1]), *Cyanogenium*, *Cyanogène* (von κυάνος, blau, und γεννάω, ich erzeuge, weil es mit Eisen blaue Verbindungen bildet), ein aus

[1]) Literatur: Buff u. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 135. — Bunsen, Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 101. — Bunsen u. Playfair, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 262. — Clouet, Crell's Annal. 1796. B. I, S. 45. —

Kohlenstoff und Stickstoff bestehender Salzbilder (Radical), von Gay-Lussac 1814 entdeckt. Formel: $C_2 N$, Symbol: Cy.

Verbindungen des Radicals Cyan sind in der Natur vielfach vorhanden; mit Schwefel und Metallen vereinigt kommt es in dem Speichel verschiedener Thiere vor, mit Schwefel und Allyl bildet es das ätherische Senföl; es ist ein Bestandtheil des aus gelbem Senf darzustellenden Schwefelcyansinapins; ferner des Kreatins und Kreatinins, Caffeïns, Theobromins, Xanthins, Guanins und wahrscheinlich vieler anderen organischen Basen, der Harnsäure und ähnlicher Körper.

Die bitteren Mandeln, sowie die Kerne vieler Früchte, die Blätter vieler Pflanzen geben beim Zerquetschen mit Wasser sogleich durch ihren Geruch Cyanwasserstoffsäure zu erkennen, welche hier jedoch erst beim Hinzutreten von Wasser aus Amygdalin entsteht.

Cyanverbindungen bilden sich sehr leicht unter verschiedenen Umständen, am schwierigsten aus freiem Stickstoff und Kohlenstoff, leichter aus Stickstoffverbindungen und freiem Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen. Die Bildung von Cyankalium durch Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Kohle in Stickstoffgas, von Fownes zuerst beobachtet, ist öfters bezweifelt, aber neuerdings von Bunsen und Playfair, Delbrück, Wöhler und Anderen entschieden nachgewiesen, ja selbst von Possoz und Bobierre zur technischen Gewinnung von Blutlaugensalz (s. d. Bd. II, 2, S. 199) angewendet. Die Bildung von Cyankalium erfolgt hierbei stets, wenn die Temperatur bis zur Weissglühhitze gesteigert wird. Die Entstehung grosser Mengen von Cyankalium in Hochöfen, die öfters beobachtet wurde, konnte insofern nicht beweisend für die Art der Bildung des Cyankaliums sein, als die Steinkohlen und selbst die Holzkohlen gebundenen Stickstoff enthalten. Beim Glühen von Baryt oder kohlensaurem Baryt mit Kohle und Luft bildet sich besonders leicht Cyanbarium (Margueritte und Sourdeval[1]). Caron[2]).

Der elektrische Funken (einer Ruhmkorff'schen Inductionsmaschine), welcher zwischen zwei Kohlenspitzen im Stickstoffgas überspringt, veranlasst die Bildung von Cyan (Morren).

Viel leichter bilden sich Cyanverbindungen aus stickstoffhaltigen Verbindungen, wie Ammoniak, Salpetersäure oder Stickoxyd, oder organischen Stoffen. Salmiak mit Kohle und kohlensaurem Kali geglüht, bildet Cyankalium (Scheele). Ammoniakgas giebt, über glühende Kohlen geleitet, Cyanammonium (Clouet. Langlois), indem nebenbei Sumpfgas (Kuhlmann) oder Wasserstoffgas (Langlois) entsteht: $4 NH_3 + 6 C = 2 (NH_4 . C_2 N) + C_2 H_4$.

Delbrück, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 161. — Davy u. Faraday, Phil. Trans. 1823, p. 196. — Fownes, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 412. — Gay-Lussac, Annal. de chim. T. LXXVII, p. 128 u. T. XCV, p. 136; Schweigg. Journ. Bd. XVI, S. 51. — Kuhlmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 62. — Langlois, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 64. — Laurent, Compt. rend. par Gerhardt et Laurent 1850, p. 373; Pharm. Centralbl. 1851, S. 93. — Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 246. — Liebig u. Wöhler, Pogg. Annal. Bd. XXIV, S. 167. — Possoz, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, p. 301. — Schlieper, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 1. — Serullas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXV, p. 299. Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 314. Le Voir, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 445. — Wöhler, Pogg. Annal. Bd. III, S. 177.

[1]) Compt. rend. T. L, p. 1100; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 192; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 73 u. 316. — [2]) Compt. rend. T. LII, p. 679.

Auch ein Gemenge von Kohlenoxyd- und Ammoniakgas bildet Cyanammonium, wenn es durch eine glühende Röhre geleitet wird (Kuhlmann). Daher entsteht es auch, wenn ammoniakhaltiges Leuchtgas über einem Metalldrahtnetz (unvollständig?) verbrennt (Le Voir).

Ameisensaures Ammoniak giebt beim Erhitzen Cyanwasserstoff und Wasser (Döbereiner): $C_2H_2O_4 + NH_3 = C_2NH + 4HO$.

Oxalsaures Ammoniak giebt: $C_4H_2O_8 + 2NH_3 = 2C_2N + 8HO$.

Ein Gemenge von Stickoxydgas mit Kohlenwasserstoffen oder den Dämpfen organischer Stoffe über erhitzten Platinschwamm geleitet, bildet Cyanammonium. Viele organische Körper, gleichgültig ob sie stickstoffhaltig oder stickstofffrei sind, geben bei der Behandlung mit Salpetersäure Cyanwasserstoffsäure, die sich im Destillat leicht nachweisen lässt, so z. B. Blutserum, Zucker, Gummi, Stärkmehl, Weingeist, fette und flüchtige Oele, in reichlichster Menge aber Gerbsäure oder Gallussäure. Salpeter mit Weinstein oder essigsaurem Kali verpufft, giebt etwas Cyankalium. Aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen entsteht zuweilen auch durch Behandlung mit anderen Oxydationsmitteln Cyanwasserstoff; so z. B. aus Leim und Eiweiskörper bei der Einwirkung von Chromsäure (Schlieper. Guckelberger).

Alle stickstoffhaltigen organischen Verbindungen geben beim Erwärmen mit Kalium oder Natrium, die meisten derselben, auch beim Glühen mit reinem oder kohlensaurem Alkali Cyanalkalimetall. Dasselbe geschieht auch mit der nach dem Glühen von stickstoffhaltigen organischen Substanzen zurückbleibenden stickstoffhaltigen Kohle, wenn sie mit kohlensaurem Kali erhitzt wird. Letztere Bildungsweise wird gewöhnlich im Grossen zur Darstellung der Cyanverbindungen angewendet (s. Bd. II, 2, S. 184, Blutlaugensalz, gelbes). Bemerkenswerth ist, dass reines oder kohlensaures Natron viel weniger Cyanmetall bildet, als Kali unter denselben Umständen (Possoz).

Man kennt endlich viele organische Körper, welche beim Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln Cyan, Cyanwasserstoff oder Cyansäure entwickeln, wie der Harnstoff, die Harnsäure und die daraus abgeleiteten Producte Alloxan, Parabansäure und andere.

Zur Darstellung des Cyans in freiem Zustande wendet man gewöhnlich das Quecksilbercyanid an, das beim Erhitzen in Quecksilber- und Cyangas zerfällt. Man zerreibt es fein, trocknet es sorgfältig und bringt es in eine Retorte von hartem Glas, die mit einer Gasleitungsröhre versehen ist. Man erhitzt über der Lampe und fängt das entweichende Gas, nachdem die Luft ausgetrieben ist, über Quecksilber auf. Statt einer Retorte kann man auch eine harte Glasröhre nehmen, die man im Verbrennungsofen erhitzt. Das Salz schwärzt sich zuerst und wird halbflüssig, entwickelt reichlich Cyangas, zugleich mit Quecksilberdampf, der sich in den kälteren Theilen des Apparates verdichtet. War das Quecksilbercyanid nicht gehörig getrocknet, so wird das Gas durch Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak verunreinigt. Nicht alles Quecksilbercyanid zerfällt hierbei in Cyangas und Quecksilber, sondern ein Theil liefert hierbei Paracyan (s. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 47), welches in Gestalt einer dunkelbraunen lockeren Masse in der Retorte zurückbleibt.

Statt des Cyanquecksilbers kann man auch, obgleich weniger zweckmässig, ein Gemenge von trockenem Blutlaugensalz (2 Thle.) und Quecksilberchlorid (3 Thle.) erhitzen.

Das Cyan ist ein farbloses Gas von 1,806 specif. Gewicht, das

durch Druck oder Kälte leicht tropfbar flüssig gemacht wird. Um tropfbar flüssiges Cyan darzustellen, leitet man das Gas durch eine auf — 25° bis — 30° C. erkaltete Röhre bei gewöhnlichem Luftdruck (Bunsen), oder man erhitzt das Cyanquecksilber in dem einen Schenkel einer gebogenen und an beiden Enden zugeschmolzenen starken Glasröhre, deren anderen Schenkel man durch Eis abkühlt (Davy und Faraday). Man erhält es hierbei als wasserhelle dünne Flüssigkeit von 0,866 specif. Gewicht bei 17,2° C. (Faraday), deren lichtbrechende Kraft 1,316 ist. Unter — 30° C. erstarrt es zu einer Masse, die bei — 34,4° schmilzt. Die Spannkraft des flüssigen Cyans beträgt nach Bunsen:

bei	— 20,7° C.	1 Atmosph.;	bei	0° C.	2,7 Atmosph.
„	— 15°	1,45 „	„	+ 5°	3,2 „
„	— 10°	1,85 „	„	+ 15°	4,4 „
„	— 5°	2,30 „	„	+ 20°	5,0 „

Das Cyangas wird von Wasser und Aether und von Alkohol absorbirt; Wasser löst sein 4½faches, Aether sein 5faches, Alkohol sein 23faches Volumen Cyangas. Diese Lösungen färben sich nach kurzer Zeit braun und scheiden ein dunkelbraunes Pulver ab, das, nach Pelouze und Richardson, aus $C_4 N_2 HO$, also den Elementen von Cyan und Wasser besteht. In der wässerigen Lösung findet man Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak, Harnstoff und oxalsaures Ammoniak (Wöhler). Die Entstehung dieser Körper begreift sich leicht, insofern ein Theil des Cyans sich mit Wasser zu oxalsaurem Ammoniak umsetzt: $2 C_2 N + 10 HO = 2 NH_4O . C_4 H_2 O_8$, während ein anderer Theil sich mit Wasser zu Cyansäure und Cyanwasserstoff verbindet: $2 C_2 N + 2 HO = C_2 N H O_2 + C_2 NH$. Die Cyansäure zerlegt sich alsbald in Kohlensäure und Ammoniak, welch letzteres mit einem anderen Theil der Cyansäure Harnstoff bildet (s. S. 302).

Säuren verhindern diese Zersetzung des Cyans.

Enthält das Wasser eine, wenn auch nur geringe Menge von Aldehyd beigemengt, so geht das Cyan, ohne einen braunen Absatz zu bilden, in Oxamid über (Liebig): $2 C_2 N + 4 HO = C_4 H_4 N_2 O_4$.

Das Cyan vereinigt sich direct mit einigen organischen Basen; so mit Anilin zu Cyananilin, mit Codeïn zu Bicyancodeïn, so wie auch mit Benzaminsäure u. a. m.

Ueber die Constitution des Cyans kann man insofern nicht verschiedene Ansichten aufstellen, als nur zwei einfache Körper darin enthalten sind; die Molekulargrösse des freien Cyans wird, nach Gerhardt's Vorgang, neuerdings häufig zu $C_4 N_2 = \left.\begin{matrix} C_2 N \\ C_2 N \end{matrix}\right\}$ angenommen, insofern diese Menge 4 Volume Dampf bildet, und bei allen Verwandlungen des Cyans 2 Atome ($C_4 N_2$) in Betracht gezogen werden.

Verwandlungen des Cyans. 1. Durch Wärme. Cyangas wird, durch eine glühende Röhre geleitet, nicht verändert, auch wenn darin Gold oder Platin enthalten ist; enthält die Röhre metallisches Eisen, so wird dieses spröde (durch aufgenommenen Kohlenstoff), bedeckt sich mit Kohle, während Stickstoffgas entweicht.

2. Durch Elektricität. Lässt man den elektrischen Funken wiederholt durch Cyangas schlagen, so verwandelt es sich, unter Abscheidung von Kohle, in sein gleiches Volumen Stickstoffgas. Durch den elektrischen Flammenbogen erfolgt diese Zersetzung bei 30° bis

40° C. in 10 bis 15 Minuten. Bei Gegenwart von Wasserdampf entsteht hierbei auch Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas.

3. Durch Alkalien. Kalilösung, so wie glühendes kohlensaures Kali absorbirt Cyangas unter Bildung von cyansaurem Kali und Cyankalium, welch ersteres in Lösung leicht in kohlensaures Kali und Ammoniak übergeht: $2\,C_2N + 2\,KO = KO\,.\,C_2NO + K\mathrm{Cy}$.

Kalium verbrennt beim Erhitzen im Cyangas unter Bildung von Cyankalium. Ammoniakflüssigkeit absorbirt das Cyangas sehr reichlich und färbt sich dabei schnell braun. Es entstehen hierbei dieselben Producte, wie bei der Zersetzung des Cyans durch Wasser (s. oben).

4. Trockenes Chlorgas hat keine Wirkung auf Cyangas; bei Gegenwart von Wasserdampf entsteht im Sonnenlicht ein gelbes Oel und ein weisser fester Körper (Serullas).

Unterchlorige Säure bildet in wässeriger Lösung mit Cyangas Kohlensäure, Stickstoff, Chlorcyan, freies Chlor, Cyanursäure, Chlorstickstoff und Chlorwasserstoffsäure (Balard).

5. Mit Schwefelwasserstoff. In trockenem Zustande hat dieser keine Wirkung auf Cyangas; in feuchtem Zustande bilden sich je nach dem Mischungsverhältniss zwei krystallinische Verbindungen:

$$C_4N_2H_2S_2 = 2\,C_2N + H_2S_2 \text{ und } C_4N_2H_4S_4 = 2\,C_2N + H_4S_4.$$

Einfach-Schwefelwasserstoffcyan, Flaveanwasserstoffsäure (Berzelius); Schwefeloxalenid (Laurent): $C_4N_2H_2S_2$. Cyangas und Schwefelwasserstoffgas werden beide in feuchtem Zustande, so dass ersteres Gas vorwaltet, in eine über Quecksilber abgesperrte Glasglocke oder in Alkohol geleitet. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt die Verbindung strahlig krystallisirt.

Nach Laurent leitet man beide Gase (Cyangas in grossem Ueberschuss) in eine mit Wasser befeuchtete grosse Flasche, und reinigt die sich bald abscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus Aether. Es sind gelbe Nadeln, die in Wasser, Weingeist und Aether sich lösen, von anfangs stechendem, dann bitterem Geschmack. Die Lösungen reagiren nicht sauer, färben sich beim Stehen dunkler, scheiden braune Flocken ab, während ein Geruch nach Blausäure auftritt. Mit verdünnten Alkalien oder Säuren erwärmt, entsteht Oxalsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff; concentrirtes Kali giebt ausserdem Rhodan- und Cyankalium: $C_4N_2H_2S_2 = C_2HN + C_2HNS_2$.

Aus Silbersalzen fällt es unter Freiwerden von Cyan sogleich Schwefelsilber, aus essigsaurem Bleioxyd nach einiger Zeit Schwefelblei.

Zweifach-Schwefelwasserstoffcyan, Rubeanwasserstoffsäure (Berzelius); Schwefeloxamid (Laurent), $C_4N_2H_4S_4$ d. i. der Zusammensetzung nach Oxamid, worin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Zur Darstellung desselben leitet man in Wasser, besser in Weingeist gleichzeitig Cyangas und überschüssiges Schwefelwasserstoffgas. Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach gelbroth und setzt hierauf kleine Krystalle der Verbindung ab, die man aus Weingeist umkrystallisirt.

Die Krystalle sind gelbroth glänzend undurchsichtig, in kaltem Wasser sehr wenig löslich, etwas reichlicher in kochendem Wasser, in Weingeist und in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe und lässt sie auf Wasserzusatz unverändert niederfallen.

Beim gelinden Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil unverändert,

während das Uebrige Schwefelammonium entwickelt und Kohle hinterlässt. In kalter Kalilauge sind sie unverändert löslich; beim Kochen entsteht in verdünnter Lösung (ebenso beim Kochen mit Salzsäure) oxalsaures Kali, Ammoniak und Schwefelkalium: $C_4N_2 . H_4S_4 + 6KO + 2HO = C_4K_2O_8 + N_2H_6 + 4KS$.

Beim Kochen mit concentrirtem Kali geben sie Rhodan- und Cyankalium: $C_4N_2H_4S_4 + 4KO = K.C_2NS_2 + K.C_2N + K_2S_2 + 4HO$.

Trockene Salzsäure, schweflige Säure oder Ammoniak (trockenes, wie wässeriges) sind ohne Einfluss darauf; Chlorgas zersetzt sie erst beim Erwärmen unter Bildung von Chlorschwefel; kochende Salpetersäure giebt Schwefelsäure. Mit Silberlösung scheidet die wässerige Lösung unter Freiwerden von Cyan Schwefelsilber ab; mit neutralem essigsauren Bleioxyd erhält man einen pomeranzengelben Niederschlag, $C_4N_2H_2Pb_2S_4$, der, behutsam getrocknet, seine Farbe beibehält, beim Kochen mit Wasser aber Schwefelblei giebt. (Wöhler. Völckel). Mit Kupferoxydsalzen erhält man einen schwarzgrünen Niederschlag, der sich dem Bleiniederschlag ähnlich verhält. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein dicker weisser Niederschlag, während Salzsäure frei wird (Wöhler). *(Wr.) A. S.*

Cyan, Erkennung und Bestimmung. Die Verbindungen des Cyans mit den verschiedenen Metallen, mit den Halogenen (Chlor, Brom, Jod), mit Sauerstoff, Schwefel und anderen Metalloïden, mit den Alkohol- und Säureradicalen sowie mit den organischen Basen zeigen unter einander so gänzlich verschiedene Eigenschaften, dass es nicht möglich ist, in allen die Gegenwart von Cyan auf die nämliche Art nachzuweisen oder es quantitativ zu bestimmen. In der That ist es unausführbar, in den Cyanverbindungen der Alkoholradicale sowie der organischen Basen die Existenz von Cyan dadurch nachzuweisen, dass man es als solches wieder abscheidet, und es ist daher fraglich, ob diese aus Cyan entstehenden Verbindungen es überhaupt noch als solches enthalten. Bei der Behandlung der Cyanverbindungen der Alkoholradicale sowie der organischen Basen mit Säuren oder Alkalien tritt Ammoniak aus, während der Kohlenstoff des Cyans mit dem übrigen Kohlenstoff des organischen Körpers verbunden bleibt:

$$\underbrace{C_4N_2 . 2C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}} + 2HCl + 4HO = \underbrace{C_{28}H_{12}N_2O_4}_{\text{Oxanilid}} + 2NH_4Cl$$

$$\underbrace{C_2N . C_4H_5}_{\text{Cyanäthyl}} + KO + 3HO = \underbrace{KO . C_6H_5O_3}_{\text{Propionsaures Kali}} + NH_3.$$

Aus den Sauerstoffsäuren des Cyans, der Schwefelblausäure, den Cyanamiden und anderen ähnlichen Verbindungen lässt sich das Cyan nur schwierig und meistens unvollständig in Cyanide überführen. Diese Verbindungen besitzen aber selbst so charakteristische Eigenschaften und Reactionen, dass sie daran leicht zu erkennen sind. Chlor-, Brom- und Jodcyan geben, wenn sie zuerst mit Eisenvitriollösung und hierauf mit Kalilauge versetzt werden, nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen grünen Niederschlag (Gay-Lussac). Dieser bildet sich aber nicht (ausgenommen beim Jodcyan), wenn vor dem Zufügen von Eisenvitriol die Lösung mit Kalilauge alkalisch gemacht wurde.

Die Nachweisung des Cyans in den Cyanmetallen, welche mit verdünnten Säuren Blausäure entwickeln, ist sehr einfach, namentlich

wenn nur Alkali- und Erdalkalimetalle vorhanden sind. Man macht die Flüssigkeit erst stark alkalisch (wenn sie es nicht schon vorher war), setzt etwas Eisenoxydoxydullösung zu, erwärmt die Mischung kurze Zeit (wobei sich Blutlaugensalz bildet), und übersättigt hierauf mit Salzsäure; es entsteht ein blauer Niederschlag (Berlinerblau), oder bei sehr kleinen Mengen färbt sich die Flüssigkeit grün und setzt dann beim ruhigen Stehen einen dunkelblauen Niederschlag ab, während sie eine gelbe Färbung behält.

Um das Cyan in denjenigen Cyandoppelverbindungen, welche mit verdünnten Säuren keine Blausäure entwickeln, nachzuweisen, schmilzt man sie mit trockenem kohlensauren Natron zusammen, laugt hierauf mit Wasser aus, und kann dann in der Lösung mit Eisenoxydoxydulsalzen und Salzsäure, wie oben angegeben, ein Cyanmetall entdecken.

Um ein Gas auf Cyan zu prüfen, wird es mit Kalilauge geschüttelt, wodurch das Cyan unter Bildung von Cyankalium und cyansaurem Kali aufgenommen wird. Es ist hierauf leicht, durch Zusatz einer Eisenoxydoxydullösung und darauf folgendes Ansäuren mit Salzsäure das Cyankalium nachzuweisen, wie angegeben. Dieselbe Reaction kommt jedoch auch der Cyanwasserstoffsäure zu, welche ebenfalls in Gasgemengen enthalten sein kann; diese aber bildet mit Kalilauge kein cyansaures Kali. Hat man daher nach dem Schütteln des Gasgemenges mit wenig Kalilauge darin Cyankalium gefunden, so muss man, um der Gegenwart von freiem Cyan versichert zu sein, auch noch das cyansaure Kali nachweisen. Man säuert daher die Kalilösung mit Salzsäure an und erwärmt gelinde, wobei die Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, welch letzteres durch Uebersättigen mit Kalilauge frei wird. Auch kann man zur Auffindung von Cyangas neben Cyanwasserstoff in Gasgemengen zuerst rothes Quecksilberoxyd hinzubringen, welches das Cyangas nicht oder nur wenn es feucht ist und dann immerhin sehr langsam aufnimmt. Man weist nach Entfernung des Cyanwasserstoffs das übrigbleibende Cyangas wie oben durch Kalilauge nach.

Die quantitative Bestimmung des Cyans in seinen Verbindungen kann häufig indirect (durch den Verlust) geschehen, indem man die Menge des mit dem Cyan verbundenen Körpers (gewöhnlich Metalls) ermittelt. Gewöhnlich verbrennt man indessen die Cyanverbindung durch Glühen mit Kupferoxyd in einer Verbrennungsröhre, und sammelt die dabei entstehende durch Chlorcalcium getrocknete Kohlensäure in einem gewogenen Kaliapparat auf. Man verfährt dabei in der nämlichen Weise, wie bei der organischen Elementaranalyse. 100 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 59,1 Theilen Cyan.

Sind andere kohlenstoffhaltige organische Stoffe beigemengt, so kann man, wenn diese stickstofffrei sind, durch Glühen der Cyanverbindung mit Natron-Kalk den Stickstoff in Ammoniak überführen und dieses quantitativ bestimmen (vergl. Bd. I, S. 881); 100 Gewichtstheile Ammoniak entsprechen 153 Theilen Cyan.

In den in Wasser löslichen Cyaniden sowie in denjenigen, welche sich in verdünnten Säuren lösen, lässt sich der Cyangehalt in der Regel durch Ausfällen mit salpetersaurem Silberoxyd bestimmen (wie in dem Art. Cyanwasserstoff, Bestimmung und Erkennung, näher angeführt ist), dies ist jedoch bei Cyanquecksilber und vielen Doppelcyanüren, wie Ferrocyan-, Ferridcyan-, Kobaltidcyanmetallen u. a., nicht möglich.

A. S.

Cyanäthin, Cyanethin, Kyanethin, Zersetzungsproduct des Cyanäthyls durch Kalium (vergl. Bd. I, S. 300 u. 1. Aufl. Bd. IV, S. 744).

Cyanätholin. Eine künstliche Base. Formel: $C_6 H_5 NO_2$. Von Cloez (1857) entdeckt[1]). Diese Base ist isomer mit cyansaurem Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . CyO$; sie bildet sich bei Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf eine Lösung von Aethyloxyd-Natron in absolutem Alkohol, $C_4 H_5 O . NaO + C_2 N Cl = C_4 H_5 NO_2 + NaCl$; beim Sättigen der Flüssigkeit mit dem Gase scheidet sich unter bedeutender Erwärmung Chlornatrium aus; die davon abgegossene Flüssigkeit wird im Wasserbade abdestillirt, wo Cyanätholin als syrupdicker Rückstand von 1,127 specif. Gewicht bei 15° C., bleibt, der durch Waschen mit Wasser von Chlornatrium gereinigt wird. Es riecht schwach, an das sogenannte süsse Weinöl erinnernd, schmeckt bitter und unangenehm, ist unlöslich in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich; bei der Destillation wird es zersetzt unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes; durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es unter Entwickelung von Ammoniak (Aethylamin?) zersetzt. Die Lösung der Base in Salpetersäure giebt mit Stickoxyd behandelt unter Entwickelung von Stickstoff eine krystallisirbare noch nicht näher untersuchte Substanz.

Das Cyanätholin löst sich in den Säuren und bildet meistens krystallisirbare Verbindungen.

Chlorwasserstoff-Cyanätholin-Platinchlorid ist ein gelbes Salz.

Salpetersaures Cyanätholin bildet mit salpetersaurem Silber ein in grossen Krystallen anschiessendes Doppelsalz.

Schwefelsaures Cyanätholin krystallisirt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in kleinen Prismen. *Fe.*

Cyanamid, $C_2 N_2 H_2 = \left.\begin{matrix} C_2 N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, (1851) von Cloëz und Cannizzaro[2]) dargestellt. Schon Bineau hatte aus gasförmigem Chlorcyan und Ammoniakgas sogenanntes Chlorcyanammoniak, $C_2 N Cl + 2 NH_3$, dargestellt, dies ist aber ein Gemenge von Salmiak und Cyanamid. Cloëz und Cannizzaro stellten das reine Amid dar, indem sie gasförmiges Chlorcyan zu einer Lösung von Ammoniakgas in wasserfreiem Aether leiteten. Es scheidet sich hierbei Salmiak aus und die filtrirte Lösung hinterlässt beim Abdampfen im Wasserbad reines Cyanamid. Zur Darstellung grösserer Mengen von Cyanamid ist es zweckmässiger, trockenes Ammoniakgas und trockenes Chlorcyangas gleichzeitig in wasserfreien Aether zu leiten. Auch flüssiges Chlorcyan, wie Cyanbromid und Cyanjodid geben mit Ammoniakgas ein Gemenge von Ammoniumsalz und Cyanamid. Der von Beilstein und Geuther bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid erhaltene Körper ist, nach ihnen, auch Cyanamid, er zeigt wenigstens ähnliche Reactionen.

---

[1]) Compt. rend. T. XLIV, p. 482; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 354.
[2]) Cloëz u. Cannizzaro, Compt. rend. T. XXXII, p. 62; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 228. — Bineau, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 368; T. LXX, p. 251. — W. Henke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 286. — Beilstein u. Geuther, Ebend. Bd. CVIII, S. 88.

Das Cyanamid ist ein weisser krystallinischer, bei 40° C. schmelzender Körper, der oft noch weit unter dieser Temperatur flüssig bleibt, dann aber bei der Berührung mit einem festen Körper plötzlich erstarrt. Beim Erhitzen auf etwa 150° C. wird es unter starker Erwärmung plötzlich fest, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, indem es sich in das polymere Melamin ($C_6 N_6 H_6$), das Amid der Cyanursäure verwandelt.

Das Cyanamid verändert sich an trockener Luft nicht, in Wasser ist es leicht löslich, verwandelt sich aber beim Abdampfen in einen fast unlöslichen Körper, wahrscheinlich Cyanuramid oder Ammelid. In Alkohol und in wasserfreiem Aether löst es sich ohne Zersetzung; von den Alkalien wird es zersetzt. Es bildet mit einigen Säuren, namentlich mit Salpetersäure, krystallinische Verbindungen. Auf Zusatz von Salpetersäure zu einer ätherischen Lösung bildet sich salpetersaurer Harnstoff.

Versetzt man eine Lösung von Cyanamid mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak, so entsteht ein gelber flockiger Niederschlag ($C_2 N_2 Ag_2$?), der sowohl in überschüssigem Ammoniak als auch in Salpetersäure löslich ist. Aus Cyanamid und essigsaurem Kupferoxyd scheidet sich auf allmäligem Zusatz von Kali eine voluminöse braune Kupferverbindung ab (Geuther und Beilstein).

Das Cyanamid verwandelt sich, wenn es in wässeriger Lösung längere Zeit stehen bleibt, schneller wenn man es mit wenig Ammoniak versetzt, durch molekuläre Umsetzung in einen in Wasser viel schwerer löslichen, in breiten Blättern krystallisirenden Körper, der mit salpetersaurem Silberoxyd einen in feinen fast haarförmigen Nadeln krystallisirenden Niederschlag giebt. Die Silberverbindung $C_4 N_4 H_4 . AgO . NO_5$ ist in kochendem Wasser reichlich, in kaltem Wasser sowie in Salpetersäure nur wenig löslich.

Mit Ammoniak versetzt, erhält man aus ihr einen in Wasser unlöslichen weissen pulverigen Niederschlag, $C_4 N_4 H_3 Ag$.

Das Cyanamid scheint daher hier sein Molekül zu verdoppeln und sich in Dicyandiamid, $\left.\begin{matrix} C_4 N_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, zu verwandeln.

Löst man das Dicyandiamid in Säuren auf, so hinterbleiben beim Verdunsten krystallisirte Salze, welche die Elemente der angewandten Säure des Dicyandiamids und des Wassers enthalten. Das salpetersaure Salz, $C_4 N_4 H_6 O_2 . HO . NO_5$ (bei 120° C. getrocknet), krystallisirt in halbkugelförmig gruppirten farblosen Nadeln. Das schwefelsaure Salz, $C_4 N_4 H_6 O_2 . HO . SO_3 + 2$ Aq., krystallisirt ebenfalls nadelförmig, es verliert bei 100° C. 2 Aeq. Krystallwasser.

In wässeriger Salzsäure löst das Dicyandiamid sich leicht auf; beim Verdunsten hinterbleibt ein Salz, $C_4 N_4 H_6 O_2 . HCl$, in farblosen Krystallnadeln. Die concentrirte Lösung dieses Salzes giebt mit Platinchlorid einen in gelbrothen Nadeln krystallisirten Niederschlag, $C_4 N_4 H_6 O_2 . HCl + PtCl_2$, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, sich in grösseren Prismen abscheidet.

Höchst eigenthümlich ist das Verhalten des Dicyandiamids gegen Oxalsäure; fügt man letztere in warmer concentrirter Lösung hinzu, so entwickelt sich unter starkem Aufbrausen ein Gemenge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas. Wie es scheint, wird hierbei doch nur die überschüssig hinzugefügte Oxalsäure zersetzt, und beim Verdunsten krystallisirt ein oxalsaures Salz: $2(C_4 N_4 H_6 O_2) . C_4 H_2 O_8$.

Aus dem schwefelsauren Salz lässt sich die Base durch Erwärmen mit kohlensaurem Baryt abscheiden; sie wird durch Verdunsten in farblosen körnigen Krystallen, $C_4 N_4 H_8 O_4$, von alkalischer Reaction erhalten. In Wasser ist sie leicht löslich, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser wird sie unter Freiwerden von Ammoniak zersetzt. Es scheint daher eine dem Ammoniumoxydhydrat entsprechende Verbindung zu sein, insofern bei ihrer Vereinigung mit Salzsäure 2 Aeq. Wasser abgeschieden werden (Haag [1]).

Das Cyanamid vereinigt sich in wässeriger Lösung mit Glycocoll zu Glycocyamin, $C_6 H_7 N_3 O_4$, einer dem Kreatin homologen Base, die sich beim Stehen nach einigen Tagen in farblosen Krystallnadeln ausscheidet (Strecker).

Sehr unvollständig sind die aus dem Cyanamid durch Vertretung des Wasserstoffs durch Methyl, Aethyl und Amyl sich ableitenden Producte bekannt. Das Phenylcyanamid ist als Cyananilid schon (Bd. I, S. 1067) beschrieben worden. Man erhält diese secundären Cyanamide durch Einwirkung von Chlorcyan auf die secundären Amine (Methylamin, Aethylamin, Amylamin $= \left.\begin{matrix} C_2 N \\ C_n H_{n+1} \\ H \end{matrix}\right\} N$), wobei sich gleichzeitig chorwasserstoffsaure Salze bilden. (Cloëz [2]), Cannizzaro, Cahours). Mit Ausnahme des Aethylcyanamids (Bd. I, S. 287) sind aber die Eigenschaften dieser Verbindungen völlig unbekannt. *A. S.*

Cyanargen. Das dem Alkargen (s. Bd. II, 1, S. 277) entsprechende Cyanür ist noch nicht dargestellt.

Cyanarsin, syn. Kakodylcyanür, das dem Alkarsin entsprechende Cyanür (s. unter Arsenradicale, organische, Bd. II, 1, S. 268).

Cyanbromid, Bromcyan, $C_2 N Br$, (1827) von Serullas entdeckt, entsteht nicht durch directe Vereinigung von Brom mit Cyangas, sondern bei Einwirkung von Brom auf Cyanquecksilber, Cyankalium oder wässerige Blausäure.

Zur Darstellung des Bromcyans übergiesst man 2 Thle. Cyanquecksilber, welches sich in einer mit einer Kältemischung umgebenen tubulirten Retorte oder in einer Glasröhre befindet, mit 1 Thl. Brom. Unter heftiger Einwirkung bilden sich Bromquecksilber und Bromcyan, welch letzteres in den oberen Theil der Röhre sublimirt. Der noch vorhandene Bromdampf setzt sich bei der Abkühlung mit dem Reste des Cyanquecksilbers um. Durch gelindes Erwärmen sublimirt man alsdann das Bromcyan in eine sehr kalt gehaltene Vorlage. Wird Brom tropfenweise zu einer wässerigen auf 0° abgekühlten Lösung von Cyankalium gesetzt, so scheiden sich sogleich Krystalle von Bromcyan ab, die nach beendigter Reaction durch Erwärmen auf 60° bis 65° C. von der Bromkaliumlösung getrennt werden (Langlois).

---

[1]) Resultate einer noch nicht beendigten, in Tübingen ausgeführten Untersuchung.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 95; ebendas. Bd. LXXVIII, S. 228.
[3]) Literatur: Serullas, Annal. de chim. et de phys. T. XXXIV, p. 100; auch Pogg. Annal. Bd. IX, S. 338 u. Annal. de chim. et de phys. T. XXXV, p. 294 u. 315. — Löwig, Das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg 1829, S. 69. — Langlois, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 482.

Löwig fügt so lange Brom in kleinen Quantitäten zu wässeriger kalt gehaltener Blausäure, bis die Flüssigkeit anfängt röthlich zu werden. In kurzer Zeit ist die Lösung mit Krystallen von Bromcyan erfüllt, die man entweder zwischen Fliesspapier bei einer Kälte unter 0°C. presst, oder besser durch gelindes Erwärmen von der wässerigen Bromwasserstoffsäure abdestillirt.

Mitscherlich bringt zu Brom und Wasser, welche sich in einer sehr kalt gehaltenen Röhre befinden, so lange Cyanquecksilber und Salzsäure, bis die rothe Farbe verschwunden ist, schmilzt die Röhre zu, und taucht dann den unteren Theil in warmes Wasser, worauf sich das Bromcyan in dem oberen Theil sublimirt.

Anfangs bildet das sublimirte Bromcyan lange zarte durchsichtige Prismen, die sich aber bald in Würfel verwandeln. Sein Schmelzpunkt liegt nach Löwig bei 4°C., nach Serullas bei 16°C., und nach Bineau erst bei 40°C. Beim Erkalten krystallisirt es augenblicklich. Nach Serullas verdampft es schon bei 15°C. Der Geruch ist sehr stechend, wie der des Jodcyans, aber noch durchdringender, und die Augen stark zu Thränen reizend. Es wirkt äusserst giftig. Ein Gran, in wenig Wasser gelöst, in die Speiseröhre eines Kaninchens gebracht, tödtet dasselbe augenblicklich (Serullas). Es entfärbt Lackmus und Curcumapapier und röthet auch in Wasser gelöst Lackmus nicht. Seine Dampfdichte ist nach Bineau = 3,607 (berechnet auf 4 Vol. = 3,674). Es löst sich in Wasser und Weingeist noch leichter als das Jodcyan. Es kann Krystallwasser aufnehmen und zeigt dann einen höhern Schmelzpunkt.

Zersetzungen des Cyanbromids. Wässeriges Kali bildet mit demselben Cyankalium, Bromkalium und bromsaures Kali.

Setzt man zu der concentrirten Lösung des Bromcyans Kali und dann ein wenig Säure, so entwickelt sich sogleich Kohlensäure, während der Rückstand Ammoniak enthält (Serullas). Es bildet sich also offenbar hierbei Bromkalium und cyansaures Kali.

Versetzt man die Auflösung des Bromcyans mit Eisenvitriol, hierauf mit Kali und dann mit einer Säure, so entsteht ein grüner Niederschlag. Fügt man dagegen erst das Kali, dann Eisenvitriol und eine Säure hinzu, so entsteht derselbe nicht[1]) (Serullas).

Wird die wässerige Lösung des Bromcyans langsam zur Trockne verdampft, so bleibt Bromammonium zurück (Löwig), während wahrscheinlich Kohlensäure entweicht: $C_2NBr + 4HO = NH_4Br + C_2O_4$.

Mit wässeriger schwefliger Säure zerfällt das Bromcyan in Schwefelsäure, Cyanwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure:

$$C_2NBr + 2SO_2 + 2HO = 2SO_3 + C_2NH + BrH.$$

Beim Erhitzen des Bromcyans mit Phosphor verflüchtigt sich das erstere grösstentheils unzersetzt, während sich ein kleiner Theil Bromphosphor bildet. Beim Erhitzen von Antimon in Bromcyandampf bildet sich Bromantimon und Cyangas. Quecksilber zersetzt die concentrirte Lösung des Bromcyans in Bromquecksilber und Cyan. Vitriolöl, Salpetersäure und Salzsäure lösen das Bromcyan ohne Zersetzung auf. Auf glühende Kohlen geworfen, scheint das Bromcyan unzersetzt zu

[1]) Wenn wässeriges Kali mit Cyanbromid, wie oben angegeben, Cyankalium bildet, so müsste unter allen Umständen nach Zufügen von Eisenvitriol und Salzsäure Berlinerblau sich abscheiden.

verdampfen. Bromcyan absorbirt Ammoniakgas und bildet damit ein Gemenge von Bromammonium und Cyanamid, welches Gemenge von Bineau als Bromcyanammoniak beschrieben ward. *A. S.*

Cyanchlorid, Chlorcyan. Völlig trockenes Chlorgas und Cyangas wirken nicht auf einander, weder im Dunkeln noch im Sonnenschein. Doch kennt man drei Cyanchloride, die einander isomer sind, deren Molekulargewichte aber sich wie 1 : 2 : 3 verhalten. Die eine ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; die zweite eine Flüssigkeit; die dritte ein fester krystallisirbarer Körper.

1. Gasförmiges Cyanchlorid.

Gasförmiges Cyanchlorid *Chlorure de cyanogène gazeux.* Entdeckt von Gay-Lussac[1]). Formel: $C_2N . Cl$. Es entsteht, wenn Chlorgas in wässerige Blausäure geleitet oder wenn es im Dunkeln in der Kälte mit benetztem Quecksilbercyanid in Berührung gebracht wird. Man stellt es auf eine der folgenden Arten dar. Grosse 2 bis 3 Liter haltende Flaschen werden mit Chlorgas gefüllt, dann schüttet man auf jedes Liter Gas 5 Grm. gepulvertes befeuchtetes Cyanquecksilber hinein und stellt die Flaschen in das Dunkle. Nach 24 Stunden sind sie entfärbt und es hat sich Quecksilberchlorid und gasförmiges Cyanchlorid gebildet. Um letzteres abzuscheiden, stellt man die Flaschen in eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, wodurch es sich bald an den Wänden in Krystallen condensirt. Nun schüttet man in jede Flasche etwas Wasser (bei einem Inhalte von 3 Litern etwa 100 Grm. Wasser). Die sämmtlichen so erhaltenen Lösungen von Chlorcyan werden in einen langhalsigen Kolben gegossen und dieser damit beinahe vollgefüllt. Durch eine Röhre verbindet man ihn mit einem Chlorcalciumrohr, aus dessen anderer Mündung eine Röhre frei in ein in einer Kältemischung stehendes Gefäss führt, das zur Aufnahme des Chlorcyans bestimmt ist. Wenn die Fugen schliessen, wird der Kolben erhitzt, wobei das Chlorcyan in dem abgekühlten Gefäss sich in Krystallen absetzt. Bereitet man es durch Einleiten von Chlorgas in wässerige Blausäure, so muss es zur Reinigung von Salzsäure, ausser durch Chlorcalcium, durch ein mit Marmorstücken gefülltes Rohr geleitet werden.

Nach Wöhler erhält man Chlorcyan leicht, indem man eine gesättigte Lösung von Cyanquecksilber, zu der man noch festes zerriebenes Salz bringt, mit Chlorgas sättigt und auch den übrigen Raum des Gefässes sich mit Chlorgas füllen lässt. Hierauf lässt man das verschlossene Gefäss so lange im Dunkeln stehen, bis nach öfterem Umschütteln alles Chlor gebunden, oder alles Quecksilbercyanid aufgelöst

---

[1]) Es ist eigentlich zuerst von Berthollet beobachtet und von ihm oxydirte Blausäure genannt worden, aber Gay-Lussac erkannte seine wahre Natur, er nannte es anfangs Chlorcyansäure. — Berthollet, Annal. de chim. T. I, p. 35. — Gay-Lussac, Annal. de chim. T. XCV, p. 200; auch Gilbert's Annal. Bd. LIII, S. 168. — Serullas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXV, p. 291 u. 337; auch Pogg. Annal. Bd. XI, S. 87; Bd. XIV, S. 443; Bd. XXI, S. 495. — Cahours und Cloëz, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 358; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 97. — Cloëz, Compt. rend. T. XLIV, p. 482; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 354. — Klein, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 85. — Martius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 79. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 219. — Langlois, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 481.

ist. Zur Entfernung von freiem Chlor schüttelt man die Lösung mit Quecksilber. Man erhitzt sie dann und leitet das getrocknete Gas in ein mit einer Kältemischung umgebenes Rohr.

Cahours und Cloëz sättigen 100 Grm. Cyanquecksilber und 4 Liter Wasser, welche sich in einem 6 Liter haltenden Kolben befinden, bei 0° C. mit Chlorgas. Hierbei bildet sich Chlorhydrat, welches sich in 24 Stunden mit dem Cyanquecksilber vollständig in Chlorquecksilber und Chlorcyan, welches gelöst bleibt, umsetzt. Man erwärmt dann die Lösung schwach und leitet das sich entwickelnde Gas, welches gewöhnlich noch etwas Chlor enthält, zuerst über Kupferspäne und dann durch Chlorcalcium. Nach Langlois bildet sich Chlorcyangas auch bei Einwirkung von Chlorgas auf eine auf 0° abgekühlte wässerige Lösung von Chlorkalium; es entwickelt sich theils schon bei 0° gasförmig, theils erst wenn nach beendigter Reaction die Lösung von Chlorkalium auf etwa 40° bis 50° C. erwärmt wird. Wird die Cyankaliumlösung nicht abgekühlt, so erhitzt sie sich leicht auf 80° bis 90° C., und dann treten andere Zersetzungserscheinungen ein.

Das Cyanchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses sehr giftiges Gas von unerträglich heftigem zu Thränen reizendem Geruch und von 2,124 specif. Gewicht. Bei — 18° C. krystallisirt es in langen durchsichtigen Prismen. Bei — 12° bis — 15° C.. oder bei 0° C. unter einem Drucke von 4 Atmosphären ist es ein farbloses Liquidum, welches sich leicht in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren lässt. Das gasförmige Chlorcyan verwandelt sich in zugeschmolzenen Glasröhren nach einiger Zeit in festes Chlorcyan. Wasser löst bei 20° C. das 25fache Volumen des Gases auf, Alkohol das 100fache, Aether das 50fache. Bringt man in die in der Kältemischung stehenden Flasche mit Chlorcyan ein wenig Wasser, so bilden sich zwei Schichten, die obere ist wässeriges Chlorcyan, die untere wahrscheinlich Chlorcyanhydrat. Die Lösungen, wenn sie frei von Salzsäure sind, röthen nicht Lackmus und fällen Silberlösung nicht. Die wässerige Lösung scheint sich allmälig zu zersetzen. Mit den Alkalien bildet es ein Chlorür und cyansaures Salz. Antimon in dem Gase erhitzt, bildet Antimonchlorid und $^1/_2$ Volumen Cyangas.

Versetzt man wässeriges Chlorcyan mit Eisenvitriol, dann mit Kali und hierauf mit einer Säure, so bildet sich ein grüner Niederschlag, der aber nicht entsteht, wenn man erst Kalilauge, dann Eisenvitriol und hierauf eine Säure zufügt (Gay-Lussac. Serullas). Kalium bildet mit Chlorcyangas beim Erhitzen Chlorkalium und Cyankalium. Chlorcyan und Ammoniakgas vereinigen sich zu Cyanamid und Salmiak. Aehnlich verhält es sich gegen andere flüchtige Basen. Die alkoholische Lösung des Cyanchlorids setzt sich nach einigen Tagen in Salzsäure oder Salmiak, kohlensaures und carbaminsaures Aethyloxyd (Urethan) um. Aehnlich wirkt Chlorcyan auf Holzgeist oder Amylalkohol (Wurtz).

Mit einer Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol bildet das Chlorcyan Chlornatrium und (dem cyansauren Aethyloxyd isomeres) Cyanätholin, $C_6 H_5 NO_2$ (s. d. Art. S. 286).

Verbindungen des Cyanchlorids. Das Cyanchlorid besitzt die Fähigkeit, sich mit einigen anderen Chloriden zu vereinigen.

Cyan-Antimonchlorid: $C_2 NCl + SbCl_3$ (?). Antimonchlorid absorbirt gasförmiges Cyanchlorid unter gelinder Erwärmung,

und scheidet feine weisse Krystalle aus, in welche sich zuletzt die ganze Masse verwandelt. Dieselben verlieren beim Erhitzen den grössten Theil des Chlorcyans und sublimiren nur zum kleinen Theil unzersetzt. Wasser zersetzt sie sogleich. Mit Ammoniakgas verbinden sie sich unter Erwärmen zu einem gelben pulverförmigen Körper (Klein).

Cyan-Borchlorid: $C_2 NCl + B Cl_3$. Trockenes Chlorcyangas bildet mit flüssigem Chlorbor unter starker Wärmeentwickelung eine weisse lockere krystallinische Masse. Wenn man das Chlorbor nicht vollständig mit Cyanchlorid sättigt, so scheidet sich das Cyanborchlorid allmälig in kleinen farblosen Prismen aus. Die nach Chlorcyan riechende Verbindung raucht an feuchter Luft und zersetzt sich mit Wasser unter Erhitzung in Borsäure, Chlorcyangas und Salzsäure. Aehnlich verhält sie sich zu absolutem Alkohol. Sie sublimirt erst in ziemlich hoher Temperatur, wobei sie sich immer theilweise zersetzt und einen weissen Körper zurücklässt (C. A. Martius).

Cyan-Eisenchlorid. Sublimirtes Eisenchlorid nimmt Chlorcyangas unter Erwärmen auf und schmilzt zu einer schwarzen Masse, die nicht völlig mit Cyanchlorid gesättigt werden konnte und beim Erhitzen unter Entweichen von Chlorcyan, welches hierbei zum Theil als festes Chlorcyan sublimirt, zersetzt wird (Klein).

Cyan-Titanchlorid: $C_2 NCl + 2 Ti Cl_2$. Gasförmiges Cyanchlorid wird unter starker Wärmeentwickelung von Titanchlorid absorbirt, welches sich nach kurzer Zeit in eine voluminöse citrongelbe krystallinische Masse verwandelt, welche man durch Schütteln und gelindes Erwärmen vollständig mit Chlorcyan sättigt. Schon weit unter 100° C. fängt die Verbindung an sich zu verflüchtigen und sublimirt in zarten citrongelben Krystallen, deren Form ein Rhombenoctaëder zu sein scheint. An feuchter Luft raucht der Körper stark, wird bald milchweiss und entwickelt Dämpfe von Chlorcyan. In Wasser löst er sich unter Erhitzung und Entwickelung von Chlorcyangas klar auf; in erwärmtem Titanchlorid ist er unverändert löslich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Mit Ammoniakgas, welches er unter starker Erhitzung absorbirt, bildet er eine tief braunrothe Verbindung, welche an feuchter Luft weiss und von Wasser unter partieller Abscheidung von Titansäure zersetzt wird (Wöhler).

2. Flüssiges Cyanchlorid.

Flüssiges Chlorcyan, *Chlorure de cyanogène liquide*, $C_4 N_2 Cl_2$, (1847) von Wurtz[1]) entdeckt. Zur Darstellung desselben leitet man in verdünnte, auf 0° C. erkältete Blausäure langsam Chlorgas, legt eine erkältete Vorlage vor und lässt so lange Chlor zutreten, als es absorbirt wird. Es hat sich alsdann in der Flüssigkeit eine leichtere Schicht (von Chlorcyanwasserstoff, s. S. 293) gebildet, die man abnimmt, mit dem Inhalt der Vorlage mengt und mit etwas eiskaltem Wasser wäscht. Hierauf behandelt man dieselbe mit einem Ueberschuss von rothem Quecksilberoxyd in einem ebenfalls durch eine Kältemischung abgekühlten Kolben, weil sonst die Einwirkung zu heftig

[1]) Wurtz, Compt. rend. T. XXIV, p. 437; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 308; Journ. de pharm. [3.] T. XX, p. 14; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 280. — Henke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 286.

würde, und das Quecksilberoxyd theilweise reducirt werden könnte. Im Kolben befindet sich flüssiges Chlorcyan, Cyanquecksilber und Wasser. Bringt man nun Chlorcalcium in denselben, um das Wasser aufzunehmen, erhitzt und leitet die Dämpfe durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr in ein auf 0° C. erkaltetes Gefäss, so scheidet sich in demselben das flüssige Chlorcyan als eine sehr bewegliche farblose Flüssigkeit aus, die sehr reizend riecht und schwerer als Wasser ist, in welchem sie sich wenig löst. Das flüssige Chlorcyan krystallisirt bei etwa 5° bis 6° C. und siedet bei 15,5° C. Sein Dampf ist nicht entzündlich. Es lässt sich in reinem Zustande jahrelang unverändert aufbewahren, ohne in festes Chlorcyan überzugehen. Leitet man dagegen einen Ueberschuss von Chlor zu verdünnter Blausäure und destillirt die sich abscheidende meist gelb gefärbte Flüssigkeit, ohne sie zu waschen und mit Quecksilberoxyd zu behandeln, so erhält man ein unreines Product, welches sich leicht in festes Cyanchlorid verwandelt. Ebenso verhält sich Cyanchlorid, welches man durch Behandeln von trockenem Cyanquecksilber mit Chlor erhält, das sich oft schon in 24 Stunden in festes Chlorcyan verwandelt; durch Waschen verliert es die Eigenschaft, in die feste Modification überzugehen (Wurtz). Mit Ammoniakgas bildet das flüssige Chlorcyan ebenfalls Cyanamid und Salmiak.

Chlorcyanwasserstoff, Cyanchlorid - Cyanwasserstoff: $C_4 N_2 Cl_2 . C_2 NH$. Der Chlorcyanwasserstoff ist vollkommen farblos, riecht stark nach Chlorcyan, ist entzündlich und verbrennt an der Luft mit violetter Flamme. In Wasser ist die Verbindung merklich löslich. Sie siedet bei etwa 20° C. und erstarrt in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure vollkommen. In reinem Zustande kann sie jahrelang, ohne sich zu färben oder Krystalle abzusetzen, aufbewahrt werden. Von einer grossen Menge Wasser wird der Chlorcyanwasserstoff zersetzt, indem es ihm Cyanwasserstoff entzieht. In einer Atmosphäre von Chlorgas verwandelt er sich von einem Tage zum anderen in festes Chlorcyan. Brom verwandelt ihn in eine halbfeste Masse, die beim Erwärmen in niederer Temperatur Cyanbromid, bei höherer Temperatur festes Cyanchlorid entwickelt.

3. Festes Cyanchlorid.

Festes Chlorcyan, *Chlorure de cyanogène solide*, $C_6 N_3 Cl_3$, wurde (1827) von Serullas[1]) entdeckt und für Zweifach-Chlorcyan gehalten. Liebig lehrte seine Zusammensetzung kennen. Gasiges Chlorcyan sowie unreines flüssiges Chlorcyan verwandeln sich von selbst in das feste. Bei der Einwirkung von überschüssigem Chlor im Sonnenlicht auf wasserfreie Blausäure und auf befeuchtetes Cyanquecksilber wurde es von Serullas zuerst erhalten. Auch bei der Zersetzung von erhitztem Schwefelcyankalium durch trockenes Chlorgas erhält man neben Chlorschwefel ein Sublimat von festem Chlorcyan; sowie bei der Destillation von Cyanursäure mit Phosphorperchlorid.

Am leichtesten erhält man es wohl, wenn man in verdünnte Blausäure einen Ueberschuss von Chlor leitet, und die sich ausscheidende

[1]) Serullas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXV, p. 291 u. 337; auch Pogg. Annal. Bd. XI, S. 87; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXVIII, p. 370; auch Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 443. — Liebig u. Wöhler, Pogg. Annal. Bd. XX, S. 369. — Liebig, Pogg. Annal. Bd. XXXIV, S. 604. — Beilstein, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 357.

meist gelb gefärbte Flüssigkeit (s. beim flüssigen Chlorcyan), ohne sie zu reinigen, destillirt. Das hierbei übergehende unreine flüssige Chlorcyan geht leicht in festes über. Zur Darstellung des festen Cyanchlorids mittelst Chlor und wasserfreier Blausäure bringt man die letztere in eine mit getrocknetem Chlorgas gefüllte Flasche, die man dabei, wegen möglichen Springens beim Verschliessen, mit einem nassen Tuche umgiebt, und stellt sie, wohl verschlossen, 24 Stunden lang in den Sonnenschein. Auf jedes Liter Chlorgas nimmt man 1 Grm. Blausäure. — In dem Maasse, als die Farbe des Chlors verschwindet, condensirt sich an den Wänden ein farbloses Liquidum, das sich allmälig verdickt und zu weissem krystallinischen Cyanchlorid erstarrt. Nachdem man die Wirkung noch einige Tage sich hat fortsetzen lassen, treibt man aus der Flasche das gebildete Chlorwasserstoffgas durch einen Blasbalg aus, bringt ein wenig Wasser nebst einer Partie gröblicher Glasstückchen hinein, um durch Schütteln das Cyanchlorid von den Wänden abzulösen. Nachdem man es von den Glasstücken abgeschlämmt hat, befreit man es durch Waschen auf einem Filter von anhängender Salzsäure (beim Abdampfen erhält man aus diesem Wasser Cyanursäure), presst es zwischen Papier und lässt es unter der Luftpumpe vollständig trocknen. Zur Reinigung wird es der Destillation unterworfen, wobei Cyanursäure zurückbleibt. Enthielten das Chlorgas und die Blausäure Wasser, so erhält man Salmiak, Cyanammonium und Kohlensäure. Das Cyanchlorid krystallisirt in glänzend weissen Prismen, und hat einen stechenden Thränen erregenden Geruch; in einiger Entfernung riecht es höchst ähnlich den Mäuseexcrementen. Es schmeckt stechend, jedoch sehr schwach. Es ist sehr giftig. Sein specifisches Gewicht ist 1,320. Es schmilzt bei 140° C. und siedet bei 190° C. (Serullas). Sein specifisches Gewicht in Gasform ist 6,39 (Bineau) (berechnet = 6,38). In kaltem Wasser löst es sich wenig und anfangs unzersetzt auf; beim Kochen zerfällt es damit, bei Anwesenheit eines fixen Alkalis sogleich, in Salzsäure und Cyanursäure. Kalium bildet damit unter Feuerentwickelung Chlorkalium und Cyankalium. In wasserhaltigem Alkohol zersetzt es sich unter heftiger Wärmeentwickelung in Salzsäure und Cyanursäure. In absolutem Alkohol und Aether löst es sich ohne Zersetzung, und wird durch Wasser aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. Mit gasförmigem oder concentrirtem wässerigen Ammoniak bildet es unter schwacher Wärmeentwickelung Chlorcyanamid und Salmiak.

Chlorcyanamid, $C_6 N_5 H_4 Cl$, früher auch Cyanamid genannt, wurde (1834) von Liebig entdeckt. Man leitet entweder Ammoniakgas über gepulvertes festes Chlorcyan, bis es damit gesättigt ist, wobei man zuletzt erwärmt, oder erwärmt es mit wässerigem Ammoniak:

$$C_6 N_3 Cl_3 + 4 NH_3 = C_6 N_5 H_4 Cl + 2 NH_4 Cl.$$

Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bleibt das Chlorcyanamid als weisses oder gelblich weisses mattes Pulver. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem löst es sich etwas und scheidet sich beim Erkalten in Flocken wieder ab. Beim Erhitzen auf 120° bis 130° C. sublimiren glänzende geruchlose Krystalle, und bei stärkerem Erhitzen giebt es ein krystallinisches Sublimat und zurückbleibendes citrongelbes Mellon. Nach Laurent und Gerhardt bildet sich: $2 C_6 N_5 H_4 Cl$ (Mellon) $= HCl + NH_4 Cl + C_{12} N_9 H_3$.

In Kali löst es sich schwierig unter Ammoniakentwickelung und Bildung von Ammelin ($C_6H_5N_5O_2$) Laurent und Gerhardt.

Bei Anwendung von concentrirtem Kali kann das Chlorcyanamid auch sogleich in Ammelid übergehen.

Bei der Einwirkung von Chlor auf eine kochend gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid im directen Sonnenlicht erhielt Bouis[1]) neben anderen Producten ein schweres gelbes Oel, für welches er eine Formel aufstellte und dessen Zersetzungsproducte er studirte. Keine der von ihm angegebenen Formeln ist aber annehmbar. (*Wr.*) *A. S.*

Cyanchlorid-Cyanwasserstoff s. S. 293.

Cyanchrom[2]), $CuO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, ein auf der Lava des Vesuv (von der Eruption im Jahre 1855) als Ueberzug mit anderen Salzen aufsitzendes Mineral. *K.*

Cyanhydrat ist der Zusammensetzung nach das Oxamid $= C_2O_2NH_2 = C_2N + 2HO$ (s. 1. Aufl. Bd. V, S. 817).

Cyanide, Cyanüre, nennt man die Verbindungen des Cyans mit elektropositiven Körpern, Wasserstoff, Metallen, Alkoholradicalen u. s. w. Die Verbindungen mit den Metallen, die Metallcyanide, verhalten sich den Haloïdsalzen (Chlor-, Brom-, Jodmetallen) ähnlich und werden daher häufig mit diesen verglichen. Nur die den basischen Metalloxyden entsprechenden Cyanverbindungen sind bis jetzt bekannt, während man weder den Hyperoxyden, Suboxyden, noch den Metallsäuren entsprechende Cyanide dargestellt hat. Die den Oxydulen entsprechenden Cyanmetalle sind die Cyanüre (ähnlich wie Chlorüre u. s. w.), die den Oxyden sind die Cyanide (ähnlich wie Chloride).

Nur wenige Metalle (Kalium, Natrium) vereinigen sich direct mit Cyan; viele Cyanide bilden sich beim Glühen der Oxyde oder Carbonate mit Kohle und Stickstoff (s. unter Cyan, S. 279), die Mehrzahl der Cyanmetalle lässt sich leicht durch Zusammenbringen von Cyanwasserstoffsäure mit Metalloxyden darstellen, oder durch doppelte Zersetzung zwischen Cyanalkalimetallen und anderen Metallsalzen.

In Wasser sehr leicht löslich sind die Cyanüre der Alkalimetalle, weniger löslich die der Erdalkalimetalle, unlöslich die der schweren Metalle (Quecksilber ausgenommen), letztere lösen sich jedoch meistens in wässerigem Cyankalium auf.

Die Lösungen der Cyanüre der Alkali- und Erdalkalimetalle reagiren alkalisch und werden von den schwächsten Säuren, selbst von Kohlensäure, zersetzt. In Lösung zeigen sie die Reactionen des Cyanwasserstoffs (s. diese S. 320). Mit überschüssigem wässerigen Alkali zersetzen sie sich bald unter brauner Färbung, ähnlich wie Blausäure; beim Kochen damit liefern sie unter Entwickelung von Ammoniak ameisensaure Alkalien. Die Cyanüre der Alkalimetalle lassen sich, wenn Wasserdampf und Luft abgehalten wird, zum Schmelzen, selbst zum Glühen ohne Veränderung erhitzen. Bei Luftzutritt geglüht erfolgt dagegen Oxydation zu cyansaurem Kali; im Wasserdampf geglüht entwickeln sie allen Stickstoff als Ammoniak, das Cyanbarium schon bei 300° C.

---

[1]) Compt. rend. T. XXIV, p. 436; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 308 u. Bd. LXXIX S. 280. — [2]) Scachi, Sillim. Amer. Journ. T. XXII, p. 252.

Die Cyanüre der schweren Metalle zerfallen in der Glühhitze häufig unter Entwickelung von Cyangas in Metall (Quecksilbercyanid) oder in ein Gemenge von Metall und Paracyanmetall (Silber-, Zink-, Kupfercyanid). Andere entwickeln beim Glühen Stickgas, während ein Gemenge (oder eine Verbindung?) des Metalls mit Kohlenstoff hinterbleibt (Eisencyanüre). Die Alkalimetallcyanüre und einige Cyanüre der schweren Metalle werden von verdünnten Sauerstoffsäuren unter Entwickelung von Blausäure in ein Metallsalz verwandelt, z. B.: $Zn Cy + HO . SO_3 = ZnO . SO_3 + HCy$; andere werden von verdünnten Sauerstoffsäuren nicht angegriffen, namentlich die Cyanüre der edlen Metalle und die des Eisens, Kobalts und anderer. Durch Chlorwasserstoffsäure werden das Cyansilber und Cyanquecksilber leicht in Chlormetalle unter Freiwerden von Blausäure übergeführt und in ähnlicher Weise durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Dagegen werden die Cyanverbindungen des Eisens und Kobalts selbst von concentrirter Salzsäure nicht zersetzt. Cyansilber und Cyanquecksilber werden beim Erhitzen mit Wasser auf 280° bis 300° C. unter Abscheidung von reducirtem (manchmal krystallisirtem) Silber und Quecksilber in kohlensaures Ammoniak verwandelt (Reynoso[1]). Offenbar muss hierbei Kohlenoxyd oder Wasserstoff nebenbei entstehen.

Die Cyanide der schweren Metalle vereinigen sich mit den Cyanalkalimetallen zu in Wasser löslichen Doppelverbindungen, die meistens krystallisirbar sind. In diesen Verbindungen bleibt das Cyanalkalimetall beim Glühen unverändert, während sich das Cyanür des schweren Metalls in ähnlicher Weise, wie beim Glühen für sich, zersetzt. Gegen Säuren verhalten sie sich in verschiedener Weise; zwar wird allen das Alkalimetall dadurch entzogen, aber es wird hierbei entweder Blausäure frei, oder die Blausäure bleibt (wenigstens bei Anwendung verdünnter Säuren in der Kälte) mit dem Cyanür des schweren Metalls verbunden. Ersteres Verhalten zeigt z. B. das Silber-Kaliumcyanür, welches durch verdünnte Salpetersäure in niederfallendes Cyansilber, freie Blausäure und salpetersaures Kali verwandelt wird:

$$(K Cy . Ag Cy) + HO . NO_5 = Ag Cy + H Cy + KO . NO_5.$$

Letzteres Verhalten dagegen zeigt das Kaliumeisencyanür, welches durch Säuren in der Kälte in Ferrocyanwasserstoff und in Kalisalz zerlegt wird, ohne dass Blausäure frei wird:

$$2 K Cy . Fe Cy + 2 H Cl = (2 H Cy . Fe Cy) + 2 K Cl.$$

Danach zerfallen die Doppelverbindungen in zwei Classen:

1. Die gewöhnlichen Doppelcyanüre, werden durch verdünnte Säuren unter Freiwerden von Blausäure und Abscheidung des Cyanürs des schweren Metalls zerlegt; letzteres bleibt unverändert, oder wird weiter in Blausäure und ein Metallsalz zerlegt. Sie zeigen die giftigen Wirkungen der Blausäure; die Alkaliverbindungen reagiren alkalisch, und geben mit Eisenoxydoxydulsalzen und hierauf mit Salzsäure versetzt einen dunkelblauen Niederschlag (von Berlinerblau).

2. Gepaarte Cyanmetalle, deren Alkaliverbindungen vollkommen neutral sind, mit verdünnten Säuren keine Blausäure, sondern eine gepaarte stark saure Wasserstoffsäure geben, nicht giftig sind, und mit Eisenoxydoxydulsalzen und Salzsäure keinen blauen Niederschlag von

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 103; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1852, S. 320.

Berlinerblau geben (die Ferrocyanverbindungen ausgenommen). Zu diesen gehören die Verbindungen des Eisencyanürs, Eisencyanids, Kobaltcyanids, Chromcyanids, Platincyanürs, Platinsesquicyanürs, sowie die Cyanverbindungen sämmtlicher Platinmetalle, wahrscheinlich auch die des Goldcyanids. Man bezeichnet dieselben als Ferrocyanmetalle u. s. w., und deutet durch die Formeln an, dass Cyan und Metall inniger verbunden sind als in den gewöhnlichen Cyandoppelsalzen:

Ferrocyanmetalle . . .	$Fe\ Cy_3 . 2\ M = Cfy . M_2$
Ferridcyanmetalle . .	$Fe_2\ Cy_6 . 3\ M = 2\ Cfy . M_3$
Kobaltidcyanmetalle . .	$Co_2\ Cy_6 . 3\ M$
Platincyanmetalle . . .	$Pt\ Cy_2 . M$
Platinsesquicyanmetalle	$Pt_2\ Cy_5 . 2\ M$
Palladiumcyanmetalle	$Pd\ Cy_2 . M$
Iridcyanmetalle . . .	$Ir_2\ Cy_6 . 3\ M$
Rhodidcyanmetalle . .	$Rh_2\ Cy_6 . 3\ M$
Rutheniocyanmetalle .	$Ru\ Cy_3 . 2\ M$
Osmiocyanmetalle . . .	$Os\ Cy_3 . 2\ M$

Beim Vermischen der löslichen Salze dieser gepaarten Cyanmetalle mit anderen Metallsalzen bildet sich durch doppelte Zersetzung häufig ein Niederschlag, insofern nämlich durch Austausch eine unlösliche Cyanverbindung entstehen kann. So giebt Ferrocyankalium mit fast allen Lösungen der schweren Metalle einen in Säuren unlöslichen Niederschlag, worin das Kalium ganz oder theilweise durch eine äquivalente Menge eines schweren Metalls ersetzt ist; z. B.:

$$K_2 . Cfy + Cu O . S O_3 = Cu . K . Cfy + K O . S O_3,$$
$$K_2 . Cfy + 2 (Cu O . S O_3) = Cu_2 . Cfy + 2 (K O . S O_3).$$

Durch Zusatz von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali wird das schwere Metall (in obigem Beispiel das Kupfer) wieder als Oxyd abgeschieden und Ferrocyankalium regenerirt. Insofern man als **Radical** den gemeinsamen Bestandtheil einer Reihe von Verbindungen (oder, was dasselbe sagen will, den bei chemischen Umsetzungen unangegriffen bleibenden Theil einer Verbindung) versteht, ist also das Radical der Eisencyanürverbindungen = $(Fe\ Cy_3)$, anzunehmen. Zwar geben auch die Alkalidoppelsalze der übrigen Cyanmetalle mit den Lösungen der schweren Metalle Niederschläge; es ist aber nicht nachgewiesen, ob dieselben wirkliche Verbindungen oder nur Gemenge von zwei unlöslichen Cyanmetallen sind, sowie ob durch Alkalien die ursprüngliche Verbindung wieder hergestellt wird. Man hat z. B.:

$$(Ag\ Cy . K\ Cy) + Zn O . S O_3 = Ag\ Cy + Zn\ Cy + K O . S O_3.$$

Durch Sauerstoffsäuren wird das Cyanzink zersetzt und das Cyansilber ungelöst zurückgelassen, wie wenn es eine blosse Mischung von Cyansilber und Cyanzink wäre.

Die Cyanüre der Alkalimetalle geben mit vielen Chlor-, Brom- und Jodmetallen Doppelverbindungen; das Quecksilbercyanür aber vereinigt sich ausserdem mit vielen Sauerstoffsalzen, wie salpetersaurem Silberoxyd, chromsaurem Kali, unterschwefligsaurem Natron und anderen.

A. S.

Cyanige Säure nannte man früher die Cyansäure, weil Serullas annahm, dass in der Cyanursäure doppelt so viel Sauerstoff sei als in der Cyansäure.

Cyanjodid, Jodcyan, C_2NI, 1816 von H. Davy entdeckt, bildet sich nicht direct aus den Elementen, aber leicht bei der Einwirkung von Jod auf Cyanquecksilber oder Cyansilber sowie auf andere Cyanmetalle, und findet sich auch als Verunreinigung im käuflichen Jod (Scanlan, F. Meyer und Klobach [1]).

Man stellt das Jodcyan gewöhnlich, nach Serullas [2]), durch Erhitzen von 2 Thln. Cyanquecksilber mit 1 Thl. Jod dar, obwohl gerade das umgekehrte Verhältniss äquivalenten Mengen entspricht. Das Erhitzen nimmt man entweder in einer mit Vorlage versehenen Retorte vor, oder in einer kleinen Porcellanschale, die man, sobald sich Jodcyan entwickelt, auf eine Glasplatte bringt und eine Glasglocke darüberstülpt, in der sich das Cyanjodid verdichtet. Das so erhaltene Jodcyan enthält meist noch Jodquecksilber, von dem man es durch Umsublimiren aus dem Wasserbade oder aus einem auf etwa 150° C. erwärmten Oelbade befreit. Ist das Cyanjodid frei von Jodquecksilber, so darf es nach Zusatz von concentrirtem wässerigen Kali beim Uebersättigen mit Salpetersäure keinen Niederschlag geben. Zweckmässiger ist es deshalb, nach Wöhler, ein Gemenge von Jod und Cyansilber anzuwenden; oder man löst, nach Liebig, in einer concentrirten Lösung von Cyankalium so viel Jod auf, dass dieselbe beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt, und erhitzt hierauf gelinde.

Das Cyanjodid bildet weisse lange und zarte Nadeln, die oft zu einer lockeren voluminösen Wolle verwebt sind. Aus seiner Lösung in Aether oder absolutem Alkohol krystallisirt es in kleinen vierseitigen Tafeln, aus Weingeist von 80 Proc. in langen federartigen Nadeln (Herzog). Sein Geruch ist sehr durchdringend, es greift die Augen stark an und reizt sie zu Thränen. Sein Geschmack ist sehr beissend, nur bei Verunreinigung mit Jodquecksilber auch metallisch. Sein specif. Gewicht ist grösser als das des Vitriolöls, da es in demselben schnell zu Boden sinkt. Es siedet weit über 100° C. unzersetzt, doch verflüchtigt es sich schon bei niederer Temperatur leicht. Es ist sehr giftig. In Wasser und noch leichter in Alkohol löst es sich zu farblosen Flüssigkeiten, die weder Lackmus noch Curcuma verändern und auch Silberlösung nicht fällen. In Aether und flüchtigen Oelen ist es noch leichter löslich, auch löst es sich in fetten Oelen.

Zersetzungen des Cyanjodids. In kalter wässeriger Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure löst es sich unzersetzt und wird in der Hitze von den beiden ersten zerlegt, von der letzteren gar nicht.

Nach Serullas zersetzt Salzsäure das Jodcyan beim Erwärmen in Blausäure, unter Abscheidung des Jods. Die Lösung des Cyanjodids in concentrirter Schwefelsäure färbt sich nach einiger Zeit rosa und setzt nach und nach Jod ab. Trockene schweflige Säure zersetzt

---

[1]) Klobach erhielt aus 80 Pfund Hamburger Jod durch Mengen mit Quecksilber und Sublimiren neben Jodquecksilber 12 Unzen Jodcyan.

[2]) H. Davy, Gilbert's Annal. Bd. LIV, S. 384. — Wöhler, Gilbert's Annal. Bd. LXIX, S. 281. — Serullas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXVII, p. 184; auch Pogg. Annal. Bd. II, S. 334; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXIX, p. 184; T. XXXIV, p. 100; T. XXXV, p. 293 u. 344. — van Dyk, Buchn. Repert. Bd. XXI, S. 223. — Scanlan, Chemic. Soc. Mem. T. III, p. 321. — F. Meyer, Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LI, S. 29; auch Pharm. Centralbl. f. 1847, S. 687. — Klobach, Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LX, S. 34; auch Pharm. Centralbl. f. 1850, S. 141. — C. Herzog, Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXI, S. 129; auch Pharm. Centralbl. f. 1850, S. 239.

das Jodcyan nicht, aber auf Zusatz einiger Tropfen wässeriger Säure wird Jod frei: $C_2NI + SO_2 + HO = SO_3 + C_2NH + I$; bei Gegenwart von noch mehr schwefliger Säure wird die Flüssigkeit farblos: $C_2NI + 2SO_2 + 2HO = 2SO_3 + C_2NH + HI$. Mit trockenem Schwefelwasserstoffgas zersetzt es sich in Blausäure und schwarzen Jodschwefel, bei Gegenwart von Wasser bilden sich Cyanwasserstoff und Jodwasserstoff, während Schwefel ausgeschieden wird. Trockenes Chlorgas zersetzt das Jodcyan nicht. Durch concentrirte Kalilauge wird das Jodcyan in Jodkalium und wahrscheinlich cyansaures Kali verwandelt: $CyI + 2KO = KI + KO.CyO$. Nach Serullas soll auch Cyankalium nebenbei entstehen: $3CyI + 6KO = 2KI + 3KCy + KO.IO_5$.

Bringt man zu einer wässerigen Lösung von Jodcyan erst Kali, dann Eisenvitriol und hierauf eine Säure, oder auch erst Eisenvitriol, dann Kali und hierauf Salzsäure, so entsteht ein grüner Niederschlag (vergl. S. 289) (Serullas). Phosphor schmilzt in Berührung mit Cyanjodid und bildet Jodphosphor, wobei das Cyan wahrscheinlich frei wird (Wöhler); gepulvertes Antimon giebt beim Erwärmen mit demselben Jodantimon; und Quecksilber giebt beim Schütteln mit wässerigem Jodcyan Jodquecksilber unter Freiwerden des Cyans (Wöhler).

Mit Ammoniak vereinigt sich das Cyanjodid zu sogenanntem Jodcyanammoniak, einer Mischung von Jodammonium und Cynamid.

A. S.

Cyanin[1]), Blumenblau oder Blattblau, s. d. Art. Bd. II, S. 9.

Cyanin. Unter diesem Namen kommt im Handel eine blaue Farbe vor, welche, nach Williams[2]), aus Chinolin mit Jodamyl dargestellt und zum Zeugdruck verwendet wird. Die Farbe ist nicht sehr haltbar am Lichte.

Cyanit, syn. Disthen.

Cyanoform, syn. Formylcyanid (s. 1. Aufl. Bd. III, S. 188).

Cyanogen, syn. Cyan.

Cyanoil[3]), *Cyanoïle*, nennt Rossignon ein von ihm entdecktes, aber noch unvollständig untersuchtes, bei der Gährung ausgepresster Mandelkuchen so wie mancher blausäurehaltiger Kernfrüchte sich erzeugendes flüchtiges Oel. Es soll 69,42 Kohlenstoff, 10,54 Wasserstoff, 7,02 Sauerstoff und 13,02 Stickstoff enthalten; die einfachste Formel wäre danach $C_{12}H_{11}NO$; ohne alle weitere Bestimmung lässt sich aber die eigentliche Formel nicht angeben.

Zur Darstellung des Cyanoils breitet man zerquetschte und befeuchtete Mandelkuchen auf Papier aus, bis die Masse in Gährung kommt. Man destillirt nun die gegohrne Masse vorsichtig und fängt das Uebergehende, welches anfangs etwas Essigsäure enthält, in einer Kalilauge enthaltenden Vorlage auf. Das Cyanoil schwimmt auf letzterer in Gestalt gelblicher Tropfen, die zuerst mit Chlor behandelt, dann nochmals

---

[1]) Nach einer neueren Untersuchung von Filhol ist das Cyanin stickstofffrei. Compt. rend. T. L, p. 1182. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 230 u. 399.
[3]) Compt. rend. T. XIII, p. 551; Journ. f. prakt. Chem. T. XXVI, S. 61.

über Kali rectificirt werden. Auch wenn man den Mandelbrei mit Käse gähren lässt, erhält man Cyanoil.

Es ist farblos, ölartig, den bitteren Mandeln ähnlich riechend, etwas herb und scharf schmeckend, unlöslich in Wasser, von einem specif. Gewicht = 1,009, mit purpurrother Flamme brennend. An der Luft verflüchtigt es sich langsam, ohne sich zu verändern; von Kali, Chlor, Brom und Jod wird es nicht (?) zersetzt; mit Salpetersänre mischt es sich in allen Verhältnissen und löst Camphor, Naphtalin und Wachs auf. *Fe.*

Cyanol, Kyanol, syn. Anilin.

Cyanolith, $4CaO . 10SiO_3 + 5HO$, nach Haw[1]) mit Cerinit und Centrallassit verwachsen, nierenförmige Masse im Trapp der Fundybay, eine Meile östlich von Black Bock, vorkommend, das Innere der Knolle bildend. Amorph mit flachmuschligem bis ebenem Bruche, blaulichgrau, schimmernd, undurchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend, Härte = 4,5, specif. Gewicht 2,495. In Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend. Vor dem Löthrohre an dünnen Kanten schmelzbar, mit Borax und Soda klare Perlen, mit Phosphorsalz ein durchscheinendes Glas gebend. *K.*

Cyanotrichit, Kupfersammterz, Sammterz, Lettsomit, von Moldawa im Bannat, sammtähnliche Ueberzüge bildend, welche aus zarten smalteblauen Fasern bestehen. J. Percy[2]) berechnete aus seinen Analysen $6CuO . Al_2O_3 . 2SO_3 + 12HO$. *K.*

Cyanoxydhydrat ist unrichtiger Weise das Oxamid genannt.

Cyanoxysulfid ist das Pseudoschwefelcyan $C_8N_4S_8H_2O$ von Völckel genannt (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 461).

Cyansäure[3]), *Acidum cyanicum*, *Acide cyanique:* $HO . C_2NO = \left.\begin{matrix}C_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Eine Zeit lang nannte man die Cyansäure irriger Weise cyanige Säure, während man der Cyanursäure den Namen Cyansäure gab. Die Cyansäure wurde schon (1818) von Vauquelin bemerkt, aber erst von Wöhler (1822) bestimmt nachgewiesen und genauer untersucht.

---

[1]) Edingb. N. phil. Journ. Bd. X, S. 84. — [2]) Philos. Magaz. Bd. XXXVI, S. 103.

[3]) Wöhler, Gilbert's Annal. Bd. LXXI, S. 95; Bd. LXXIII, S. 157; Pogg. Annal. Bd. I, S. 117; Bd. V, S. 385; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 351. — Liebig, Kastner's Archiv Bd. VI, S. 145; Schweigg. Journ. Bd. XLVIII, S. 376; Pogg. Annal. Bd. XV, S. 561 u. 619; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 108; Bd. XLI, S. 289. — Liebig u. Wöhler, Pogg. Annal. Bd. XX, S. 369. — Wurtz, Compt. rend. T. XXVI, p. 368; T. XXVII, p. 241; T. XXVIII, p. 223; T. XXIX, p. 186; XXXII, p. 414; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 346; Institut. 1849, p. 259; Compt. rend. T. XXXVII, p. 180; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 314; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLII, p. 43. — Clemm, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 382. — A. Baeyer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 156. — Weltzien, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 219. — Limpricht, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 395. — Hall, Chemical Gazette 1858, p. 477. — Brüning, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 198. — Hoffmann, ebendas. Bd. CIII, S. 352.

Die Cyansäure bildet sich nicht durch unmittelbare Oxydation des freien Cyans, aber sehr leicht unter folgenden Umständen.

Leitet man Cyangas zu den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden, oder erhitzt wasserfreies kohlensaures Alkali in Cyangas oder mit einem wasserfreien Cyanmetall z. B. mit Quecksilbercyanid, bis zum schwachen Glühen, so bildet sich ein Gemenge von cyansaurem Salz und Cyanmetall: $2 C_2 N + 2 MO = MO . C_2 NO + M . C_2 N$.

Schmilzt man die Cyanalkalimetalle bei Luftzutritt oder mit leicht reducirbaren Oxyden, mit Superoxyden, mit beschränkten Mengen von salpetersauren Salzen, so entsteht ebenfalls cyansaures Salz (s. S. 295).

Trägt man in geschmolzenes Kalihydrat Melam, Ammelin oder Ammelid, so lange es noch davon aufnimmt, so erstarrt die geschmolzene klare Masse beim Erkalten zu reinem cyansauren Kali (Liebig). Rhodanäthyl giebt, mit Kalilauge erhitzt, cyansaures Kali neben Cyankalium und Zweifach-Schwefeläthyl (Brüning).

Die Cyanursäure verwandelt sich beim Erhitzen in überdestillirende Cyansäure. Harnstoff giebt mit wasserfreier Phosphorsäure auf 40° C. erhitzt, wobei sich die Mischung rasch von selbst bis 130° — 140° C. erwärmt, ein aus Cyansäure und Cyamelid bestehendes Destillat. Beim Eindampfen von Harnstofflösung mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht cyansaures Silberoxyd (Liebig). Unterwirft man das Xanthogenamid (s. Bd. I, S. 255) der Destillation, so bildet sich Cyansäure und Aethylsulfhydrat (Debus). Bei der Elektrolyse von Cyankaliumlösung bildet sich cyansaures Kali (Kolbe).

Die Cyansäure ist nicht in wasserfreiem Zustande bekannt. Aber selbst die wasserhaltige Säure lässt sich nicht direct auf die gewöhnliche Weise aus ihren Salzen darstellen, weil sie sich, geschieden von den Basen, mit dem anwesenden Wasser fast augenblicklich in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Die einfachste und sicherste Methode, um das Cyansäurehydrat darzustellen, ist durch Erhitzen der Cyanursäure. Diese Säure hat im verwitterten Zustande dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Cyansäurehydrat und setzt sich durch die Einwirkung von Wärme in diese um. Man füllt verwitterte und gut ausgetrocknete Cyanursäure in eine Retorte mit langem und möglichst engem Hals und erhitzt nach und nach zuletzt bis zum anfangenden Glühen. An den Hals fügt man eine Vorlage, die man mit einem Gemenge von Kochsalz und Schnee umgiebt, auch den Retortenhals sucht man möglichst weit hinauf kalt zu erhalten. Die Cyansäure sammelt sich als eine farblose Flüssigkeit an, gewöhnlich etwas unklar durch entstandenes Cyamelid; dieses findet sich auch sublimirt im Retortenhalse gemengt mit unveränderter Cyanursäure.

Baeyer empfiehlt zur Darstellung des Cyansäurehydrats die Anwendung einer rechtwinklig gebogenen und so in dem Verbrennungsofen liegenden Verbrennungsröhre, dass das Knie noch erhitzt werden kann. Fängt man von diesem an das Rohr zu erhitzen, so erleidet man weniger Verlust durch Bildung von Cyamelid, namentlich wenn gleichzeitig ein langsamer Strom von Kohlensäure über die Cyanursäure geleitet werden kann.

Die Cyansäure ist ein farbloses dünnes Liquidum, sie hat einen höchst durchdringenden stechenden, der concentrirten Essigsäure ähnlichen Geruch; sie scheint sehr flüchtig zu sein und sich, mit anderen Gasen gemengt, leicht gasförmig zu erhalten. Ihr Dampf reagirt auf

Lackmuspapier stark sauer, reizt die Augen sogleich zu starkem Thränen und verursacht an den Händen heftiges Beissen. Wenige Materien wirken so ätzend wie diese Säure; der kleinste Tropfen auf die Haut gebracht, erzeugt in einem Augenblick und unter heftigen Schmerzen eine weisse Blase. Sie ist eben so gefährlich zu handhaben wie concentrirte Flusssäure. — Ihr Dampf ist nicht entzündbar.

Die liquide Säure ist von sehr geringer Beständigkeit. Aus der Kältemischung herausgenommen, wird die Säure schnell trübe milchig, sie fängt an zu kochen, verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend von selbst, und es entstehen nun in der breiförmig gewordenen Masse hinter einander so heftige Explosionen, dass sie umhergeschleudert wird und man jeden Augenblick das Zerspringen des Gefässes befürchtet. Die Säure hat sich in eine trockene geruchlose schneeweisse Substanz, in Cyamelid (s. S. 303), verwandelt. Zu dieser merkwürdigen, von Luft, Feuchtigkeit und Druck ganz unabhängigen Metamorphose sind kaum 5 Minuten Zeit erforderlich. Bei 0° C. geht sie langsamer und ohne Explosion vor sich.

Wasser absorbirt den Cyansäuredampf momentan, indem es sich damit zersetzt und Ammoniak und Kohlensäure bildet, die zum Theil unter Aufbrausen entweicht: $HO . C_2NO + 2HO = NH_3 + 2CO_2$.

Da sich das entstandene Ammoniak mit der nachfolgenden Cyansäure sättigt, so erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit Harnstoff. Leitet man den Cyansäuredampf in Eis, so schmilzt es rasch zu einer stark riechenden Auflösung von Cyansäure in Wasser; über 0° C. fängt sie an stark aufzubrausen und sich auf die obige Weise zu zersetzen. In beiden Fällen bildet sich zugleich etwas Cyamelid. Die ätherische Lösung der Cyansäure kann längere Zeit ohne Zersetzung zu erleiden aufbewahrt werden.

Schwefelwasserstoff zersetzt die wässerige Säure (Liebig).

Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Aethyl-, Amyl- oder Methylalkohol entstehen die entsprechenden Allophansäureäther, z. B.: $C_4H_5O . HO + 2(HO . C_2NO) = C_4H_5O . C_4H_3N_2O_5$, früher für cyansaure und cyanursaure Aetherarten gehalten (s. Bd. I, S. 536). Mit wasserfreiem Aldehyd bildet die Cyansäure Trigensäure: $C_4H_4O_2 + 3(C_2NHO_2) = C_8H_7N_3O_4 + C_2O_4$ (s. Bd. I, S. 417).

Wie gegen Alkohol verhält sich die Cyansäure gegen Glycerin und Glycol und auch gegen Eugensäure. Auch mit Valeraldehyd bildet sie eine der Trigensäure entsprechende Verbindung (Baeyer).

Verbindung von Salzsäure mit Cyansäure, salzsaure Cyansäure: $C_2NHO_2 . HCl$. Leitet man, nach Wöhler, trockenes Salzsäuregas über gut getrocknetes cyansaures Kali, so erhält man nicht Cyansäure, sondern eine Verbindung derselben mit Salzsäure. Es ist wegen der starken Wärmeentwickelung nöthig, das in einer Röhre befindliche cyansaure Kali gut abzukühlen, weil sich sonst die Verbindung in Salzsäure und Cyamelid zersetzen würde. Sie destillirt als eine farblose wasserhelle an der Luft stark rauchende Flüssigkeit über, welche nach Salzsäure und Cyansäure riecht.

In einer zugeschmolzenen Röhre hält sich die Verbindung bei 0° C. unverändert, bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sie sich nach einigen Tagen in eine aus Cyamelid und Salmiak bestehende Krystallmasse, während sich zu gleicher Zeit stark comprimirte Salzsäure und Kohlensäure in der Röhre befinden. Von Wasser wird die Verbindung

unter heftiger Erwärmung in Salmiak und Kohlensäure zersetzt. Mit Weingeist zersetzt sie sich in Salzsäure und Allophansäureäther. Beim Erhitzen für sich zerfällt sie in Cyamelid und Salzsäure (Wöhler).

Anhang.

Cyamelid oder unlösliche Cyanursäure, (1830) von Liebig[1]) entdeckt, von Liebig und Wöhler[2]) genauer untersucht, ist $= n(C_2 H N O_2)$. Das Cyamelid bildet sich aus Cyansäurehydrat, das sich von freien Stücken in diesen Körper verwandelt (s. S. 302). Das Cyamelid entsteht auch beim Erhitzen von salzsaurer Cyansäure und beim Zusammenreiben von cyansaurem Kali mit krystallisirter Oxalsäure, sowie mit einigen anderen Säuren. Das Cyamelid ist eine weisse amorphe porcellanartige Masse ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser Alkohol Aether und verdünnten Säuren. Beim Erhitzen verwandelt es sich wieder in Cyansäure.

Von kaustischem Kali wird es ziemlich leicht unter Entwickelung von Ammoniak (welches wohl von einem Theil zersetztem cyansauren Kali herstammt) zu cyansaurem und cyanursaurem Kali aufgelöst. Von heisser concentrirter Schwefelsäure wird es unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak vollständig zersetzt.

Bei längerem Kochen mit Wasser scheint sich ein in Wasser lösliches Hydrat zu bilden, welches sich beim Erkalten wieder in weissen Flocken ausscheidet und durch Austrocknen sein Wasser verliert.

(Wr.) A. S.

Cyansaure Salze, *Cyanates*. Die Cyansäure ist eine einbasische Säure. Die Salze, $MO . C_2 NO$, erhält man theils durch Oxydation der Cyanmetalle, theils durch Sättigen der wässerigen Säure mit Metalloxyden, theils durch doppelte Zersetzung. Man erkennt sie an der Eigenschaft, mit stärkeren Säuren Kohlensäure zu entwickeln, welche von einem Theil unzersetzt sich verflüchtigender Cyansäure den durchdringenden Geruch der letzteren hat. Die Flüssigkeit entwickelt hierauf mit Alkalihydrat Ammoniak. Die cyansauren Salze der fixen Alkalien ertragen in trockenem Zustande Rothglühhitze ohne Zersetzung. In Wasser gelöst verwandeln sie sich, namentlich in der Wärme, in kurzer Zeit in Bicarbonat und Ammoniak. In Schwefelkohlenstoffdampf geglüht, geben sie Rhodanmetalle und Kohlensäure.

Die cyansauren Salze der Alkalien, alkalischen Erden sowie einiger weiteren Metalloxyde sind in Wasser löslich. Die Lösungen der Alkalisalze geben mit den Lösungen verschiedener schweren Metalloxyde einen Niederschlag, der aber oft statt aus cyansaurem, aus kohlensaurem Salz besteht.

Cyansaures Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . C_2 NO$, (1848) von Wurtz entdeckt. Zu seiner Bereitung destillirt man ein inniges Gemisch von 1 Thl. frisch bereitetem trockenen cyansauren Kali mit 2 Thln. ätherschwefelsaurem Kali im Oelbad, wo bei etwa 180° C. die Einwirkung beginnt. Das Destillat wird bei etwa 100° C. rectificirt, um es von gleichzeitig gebildetem cyanursauren Aethyloxyd zu befreien, und wenn es nochmals bei 60° C. destillirt ist, erhält man es rein. Kocht man cyanursaures Aethyloxyd mit Barytwasser, wobei kohlensaurer Baryt

---

[1]) Liebig, Magaz. f. Pharm. Bd. XXIX, S. 228; Pogg. Annal. Bd. XV, S. 361.
[2]) Liebig u. Wöhler, Pogg. Annal. Bd. XX, S. 384.

niederfällt, befreit die Lösung durch Kohlensäure von Baryt, und unterwirft das eingedampfte Filtrat der Destillation, so erhält man neben Diäthylharnstoff ebenfalls cyansaures Aethyloxyd (vgl. S. 310). Mehrmals über Chlorcalcium rectificirt, stellt es eine farblose leicht bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,8981 specif. Gewicht dar, die bei 60° C. siedet, deren Dampf die Augen heftig zu Thränen reizt, und eingeathmet erstickend wirkt und zum Husten reizt. Die Dampfdichte wurde = 2,475 gefunden (berechnet auf 4 Vol. = 2,460).

In reinem Zustande in Glasröhren eingeschmolzen, hält es sich unverändert. Von Wasser wird es unter Entwickelung von Kohlensäure in Diäthylharnstoff verwandelt: $2\, C_6 H_5 NO_2 + 2\, HO = 2\, CO_2 + C_{10} H_{12} N_2 O_2$.

In wässerigem Ammoniak löst es sich unter Erwärmen auf und bildet Aethylharnstoff: $C_6 H_5 NO_2 + NH_3 = C_6 H_8 N_2 O_2$.

Mit Aethylamin, Anilin, Methylamin, Coniin u. s. w. bildet es entsprechend zusammengesetzte Harnstoffe.

Beim Kochen mit Kali, in einem fest verschlossenen öfters durch Eintauchen in kaltes Wasser abzukühlendem Gefäss zersetzt es sich in Kohlensäure und Aethylamin: $C_6 H_5 NO_2 + 2\, KO\,.\,HO = C_4 H_7 N + 2\,(KO\,.\,CO_2)$. Das Aethylamin bildet mit einer kleinen Menge unzersetzten cyansauren Aethyloxyds Diäthylharnstoff (Wurtz).

Wenn man gleiche Volume cyansaures Aethyl und wasserfreien Alkohol in eine Glasröhre eingeschmolzen mehrere Stunden lang auf 100° C. erwärmt, erhält man Aethylurethan (s. Bd. II, 2, S. 788).

Aether wirkt beim Erhitzen mit cyansaurem Aethyloxyd in zugeschmolzenen Glasröhren kaum oder gar nicht auf dasselbe ein.

Möglichst vollständig mit Natrium gesättigter absoluter Alkohol giebt mit cyansaurem Aethyl digerirt und destillirt Aethylamin (Hofmann). Wird dagegen der Cyansäure-Aether zu trockenem Aether-Natron getropft, so bildet sich cyanursaures Aethyl, und beim weitern Erhitzen Zersetzungsproducte desselben (s. S. 310). Beim Mischen gleicher Volume von cyansaurem Aethyloxyd und Essigsäurehydrat tritt schon in der Kälte unter Kohlensäureentwickelung eine Einwirkung ein, welche man durch gelindes Erwärmen vervollständigt, wobei sich Aethylacetamid, $C_8 H_9 NO_2$, bildet.

Mit wasserfreier Essigsäure in zugeschmolzenem Glasrohre auf 180° bis 200° C. erhitzt, bildet das cyansaure Aethyloxyd neben Kohlensäure Aethyldiacetamid: $(C_4 H_5)(C_4 H_3 O_2)_2 N$ (Wurtz).

Mit Ameisenäurehydrat zusammengebracht, findet heftige Kohlensäureentwickelung statt, erhitzt man die hierauf zugeschmolzene Röhre auf 100° C., so erhält man Aethylformiamid: $(C_4 H_5)\,.\,C_2 HO_2\,.\,HN$.

Mit Salzsäuregas vereinigt sich das cyansaure Aethyloxyd zu einer bei 95° C. siedenden Verbindung, $C_6 H_5 NO_2\,.\,HCl$, die von Wasser sogleich in Kohlensäure und salzsaures Aethylamin zersetzt wird. Sie besitzt einen durchdringenden zu Thränen reizenden Geruch. Derselbe Körper entsteht neben salzsaurem Aethylamin, wenn man die Verbindung des Diäthylharnstoffs mit Salzsäure der Destillation unterwirft: $C_{10} H_{12} N_2 O_2\,.\,2\, HCl = C_6 H_5 NO_2\,.\,HCl + C_4 H_7 N\,.\,HCl$.

Auch bei Einwirkung von Chlor auf Diäthylharnstoff und Destillation erhält man salzsauren Cyansäureäther (Habich u. Limpricht).

Cyansaures Ammoniumoxyd. a. Neutrales, ist noch nicht in festem Zustande bekannt. In aufgelöster Form bildet es sich durch

Zersetzung von cyansaurem Silberoxyd mit einer Auflösung von Salmiak. Die Lösung verhält sich wie ein cyansaures Salz. Erwärmt man sie aber, oder lässt sie auch nur freiwillig verdunsten, so verwandelt sich das Salz in den ihm isomeren Harnstoff.

b. Basisches. Lässt man den Dampf von Cyansäure mit trockenem Ammoniakgas zusammentreten, so condensiren sie sich unter starker Erhitzung zu einem schneeweissen Pulver. Dies ist wirkliches cyansaures Ammoniak mit Ueberschuss an Base. Es ist in Wasser leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung entwickelt es Ammoniak und setzt sich dabei in Harnstoff um. Dieselbe Veränderung erleidet es auch in trockener Form allmälig an der Luft, beim Erwärmen sogleich; in Ammoniakgas erhält es sich unverändert (Wöhler).

Cyansaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O \cdot C_2NO$, stellt man, nach Wurtz, durch Erhitzen von 2 Thln. amylätherschwefelsaurem Kali mit 1 Thl. cyansaurem Kali dar. Setzt man der Mischung etwas Quecksilber zu, so kann man rasch über freiem Feuer erhitzen. Das Destillat ist, wenn es reichlich cyansaures Amyloxyd enthält, ziemlich dünnflüssig; man reinigt die etwa bei 100° C. siedende Verbindung durch Destillation von einer weniger flüchtigen ölartigen Substanz. Seine Zersetzungsproducte sind analog denen des cyansauren Aethyloxyds.

Cyansaurer Baryt, $BaO \cdot C_2NO$, wurde von Wöhler zuerst durch Sättigen von Barythydrat mit Cyangas und nachherige Zersetzung des Cyanbariums durch Kohlensäure erhalten. Vermischt man concentrirte Lösungen von cyansaurem Kali und essigsaurem Baryt, so wird durch Alkohol cyansaurer Baryt niedergeschlagen. Am besten erhält man den cyansauren Baryt durch Erhitzen des cyanursauren Baryts in einer Retorte bis zum Schmelzen (Berzelius). Er krystallisirt in kleinen Prismen. Seine Lösung in Wasser wird beim Abdampfen zersetzt in kohlensauren Baryt und Ammoniak.

Cyansaures Bleioxyd, $PbO \cdot C_2NO$, entsteht durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit cyansaurem Kali. Das Salz bildet einen aus feinen Krystallnadeln bestehenden weissen Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist. An der Luft erhitzt entzündet es sich, und wird unter Funkensprühen zu metallischem Blei reducirt.

Cyansaures Kali: $KO \cdot C_2NO$. Man bringt rohes, nach Liebig, durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali erhaltenes Cyankalium (s. Bd. IV, S. 274) in einem thönernen oder eisernen Tiegel zum Schmelzen und trägt nach und nach in kleinen Portionen (etwa die dreifache Menge) fein geriebene und gut getrocknete Bleiglätte hinein. Das Bleioxyd wird augenblicklich zu Metall reducirt, indem sich das Cyankalium zu cyansaurem Salz oxydirt. Man verstärkt zuletzt die Hitze, damit sich das Blei geschmolzen ansammelt, giesst die Masse aus, zerreibt sie und kocht wiederholt mit Weingeist aus, worauf beim Erkalten das cyansaure Kali auskrystallisirt.

Auch durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 2 Thln. entwässertem Blutlaugensalz mit 1 Thl. Braunstein auf einer Eisenplatte unter Umrühren bis zum schwachen Glühen, wobei die Masse allmälig verglimmt, erhält man gute Ausbeute. Der Sauerstoff des Braunsteins ist nicht hinreichend zur Bildung des cyansauren Kalis, aber der Sauerstoff der Luft wirkt hier auch oxydirend; wollte man mehr Braunstein anwenden, so würde sich viel kohlensaures Kali bilden.

Nach Wöhler vermischt man sehr innig 3 Thle. entwässertes

Blutlaugensalz mit 1 Thl. völlig trockenem kohlensauren Kali und hierauf mit 4 Thln. sehr fein geriebenem Braunstein. Dieses Gemenge erhitzt man in einem Tiegel einige Zeit bei sehr gelinder Glühhitze, bis eine Probe, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau mehr giebt. Durch den Zusatz von kohlensaurem Kali wird auch das Cyan des Eisencyanürs, das sonst verloren gehen würde, als cyansaures Kali erhalten. Die schwarze Masse wird nach dem Erkalten fein gerieben, mit dem mehrfachen Volumen Weingeist von etwa 80 Proc. $^1/_4$ Stunde lang gekocht und die Flüssigkeit siedend heiss filtrirt. Beim Erkalten setzt sich das cyansaure Kali in Gestalt feiner Krystallblättchen in grosser Menge ab. Man giesst den Weingeist wiederholt davon ab und zurück auf die Masse, die damit von neuem ausgekocht wird. Man lässt das Salz auf einem Filter gut abtropfen, wäscht es einigemal mit kaltem starken Alkohol ab, presst es aus und lässt es dann bei 100° C. oder über Schwefelsäure rasch trocknen. Es muss in vollkommen trockenen und dicht schliessenden Gefässen verwahrt werden, weil es sich mit Feuchtigkeit äusserst leicht in Ammoniak und Bicarbonat verwandelt.

Nach Clemm bereitet man das cyansaure Kali am zweckmässigsten, indem man der geschmolzenen und etwas erkalteten, aber noch flüssigen Masse von 8 Thln. Blutlaugensalz und 3 Thln. kohlensaurem Kali nach und nach und mit der Vorsicht 15 Thle. Mennige zusetzt, dass die Temperatur sich nicht zu hoch steigert. Man setzt den Tiegel alsdann nochmals ins Feuer, rührt um, giesst aus, lässt erkalten und kocht die Masse wie oben mit Weingeist aus.

Das cyansaure Kali krystallisirt in dünnen durchsichtigen Blättchen von 2,048 specif. Gewicht. Es schmeckt kühlend wie Salpeter und ist ohne Zersetzung leicht schmelzbar. In Wasser ist es sehr leicht löslich, die Lösung fängt bald an nach Ammoniak zu riechen, indem sich die Cyansäure allmälig gänzlich zersetzt, und zuletzt schiessen Krystalle von Kali-Bicarbonat an. Durch Erhitzen geht diese Zersetzung sogleich vor sich. In absolutem Alkohol ist das Salz so gut wie unlöslich. Wird seine concentrirte Lösung mit Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure nur theilweise zersetzt, so scheidet sich cyanursaures Kali ab. Kalium löst sich in dem schmelzenden Salze ruhig auf und bildet damit Kali und Cyankalium. Wasserstoffgas reducirt das glühende Salz zu Cyankalium und das gebildete Wasser verwandelt eine weitere Menge desselben in kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak (Wöhler). Schwefelwasserstoffgas damit geglüht bildet Kohlensäure, Schwefelammonium, Schwefel- und Rhodankalium (Jacquemin).

Cyansaurer Kalk krystallisirt nicht.

Cyansaures Kupferoxyd. Grünbrauner Niederschlag, den cyansaurer Baryt in der Lösung von essigsaurem Kupferoxyd hervorbringt.

Cyansaures Methyloxyd, $C_2 H_3 O \cdot C_2 NO$. Durch Erhitzen von 2 Thln. krystallisirtem und gut getrocknetem methylätherschwefelsauren Kali mit 1 Thl. cyansaurem Kali (wobei man sehr gut abkühlen muss), und Trennung von dem gleichzeitig gebildeten viel schwerer flüchtigen cyanursauren Methyloxyd durch Rectification erhielt Wurtz das cyansaure Methyloxyd als eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die bei etwa 40° C. siedet, und deren Dämpfe höchst reizend und erstickend sind. In Glasröhren eingeschmolzen, verwandelt es sich in einigen

Wochen, oft schon nach mehreren Stunden in Krystalle von cyanursaurem Methyloxyd. Gegen Wasser, Kali, Ammoniak u. s. w. verhält es sich ähnlich wie das cyansaure Aethyloxyd.

Cyansaures Quecksilberoxydul. Weisser Niederschlag, der in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch cyansauren Baryt entsteht.

Cyansaures Silberoxyd, $AgO . C_2NO$, wird durch Zersetzung von cyansaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser Niederschlag von 4,004 specif. Gewicht erhalten, der in siedendem Wasser etwas löslich ist. In verdünnter Salpetersäure löst er sich unter Zersetzung. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, verbrennt mit Feuererscheinung und hinterlässt Kohle und Stickstoff enthaltendes Silber. In Ammoniak ist es leicht löslich, aus der Lösung schiesst es beim Verdunsten in Verbindung mit Ammoniak in grossen halbdurchsichtigen Krystallblättern an. An der Luft und in Wasser verlieren sie das Ammoniak und werden undurchsichtig.

Cyansaure Yttererde. Wasserfreies, weder in Wasser noch Weingeist lösliches Salz, welches nach einiger Zeit aus der Mischung weingeistiger Lösungen von cyansaurem Kali und einem Yttererdesalz niederfällt (Berlin). *(Wr.) A. S.*

Cyanschwefelwasserstoffe s. unter Cyan S. 283.

Cyanstickstoff soll entstehen, wenn man Chlorstickstoff mit einer Lösung von Cyankalium übergiesst. Das sich hierbei entwickelnde, durch Berührung mit Phosphor explodirende Gas, welches den Cyanstickstoff enthalten soll, war wahrscheinlich nichts anderes als Stickgas mit darin abgedunstetem Chlorstickstoff. — Jodstickstoff wird von Cyankalium ohne Farbe und wahrscheinlich unter Bildung von Formyljodid, ameisensaurem Kali und Jodammonium aufgelöst [1]).

Cyansulfid ist weniger passend das Schwefelcyan (Rhodan), das Radical der Schwefelcyanverbindungen genannt (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 461).

Cyansulfid-bisulfhydrat, syn. Schwefelcyanbisulfhydrat oder Hydranzothin (s. Bd. I, S. 751).

Cyansulfidwasserstoff, syn. für Schwefelcyanwasserstoff (s. Bd. VII, S. 469).

Cyansupersulfidwasserstoff, syn. für Xanthanwasserstoff (s. d. Art.).

Cyanurensäure, syn. Cyanursäure.

Cyanurin nannte Braconnot [2]) zuerst einen aus pathologischem Harn sich absetzenden organischen Harnfarbstoff; später haben Spangenberg [3]), Simon [4]), Semmola [5]) u. A. blaue Absätze organischen Ursprungs im Harn gefunden, die sich aber von dem Cyanurin Braconnot's verschieden zeigten. Cantu, Fontenelle [6])

---

[1]) Millon, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIX, p. 75. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXIX, p. 252. — [3]) Schweigg. Journ. Bd. XLVII, S. 487. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 120. — [5]) Journ. de chim. et méd. [3.] T. III, p. 419. — [6]) Ebendas. [1.] T. I, p. 330; T. IX, p. 104; T. XIII, p. 289.

u. A. fanden Berlinerblau als Bodensatz im Harn (Näheres s. unter Harn und Harnfarbstoffe). *Fe.*

Cyanursäure, *Acidum cyanuricum*, *Acide cyanurique* (früher auch Brenzharnsäure, Cyanurensäure, und von Serullas anfangs Cyansäure (*Acide cyanique*) genannt). Formel der verwitterten Säure: $3\,HO\,.\,C_6N_3O_3 = \left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$. Krystallisirt: $3\,HO\,.\,C_6N_3O_3 + 4\,Aq.$

Die Cyanursäure ist zuerst von Scheele bei der trockenen Destillation der Harnsäure beobachtet (Brenzharnsäure). 1827 wurde sie von Serullas erhalten bei der Zersetzung des festen Chlorcyans mit Wasser (Cyansäure). Später entdeckte Wöhler ihre Bildung aus Harnstoff, und Liebig ihre Bildung aus Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid und aus cyansaurem Kali bei dessen Zersetzung mit Essigsäure. Nach Balard bildet sie sich aus Blausäure und unterchloriger Säure.

Durch eine gemeinschaftliche Untersuchung von Liebig und Wöhler wurden ihre Eigenschaften und Zusammensetzung genauer erforscht.

Man stellt die Cyanursäure gewöhnlich aus Harnstoff dar, am besten, nach Wurtz, indem man trockenes Chlorgas zu schmelzendem Harnstoff leitet, wobei sich derselbe stark aufbläht und weisse Nebel entwickelt, während zugleich Stickstoff, Chlorwasserstoff und Salmiak entstehen: $3\,C_2H_4N_2O_2 + 3\,Cl = N + HCl + 2\,NH_4Cl + C_6N_3H_3O_6$.

Nach de Vry sättigt man gepulverten Harnstoff mit trockenem Salzsäuregas, erhitzt hierauf im Oelbad auf 145° C., thut die Masse dann sogleich heraus, worauf sie sich von selbst bis 200° C. erwärmt, und löst sie in heissem Wasser, das beim Erkalten die Cyanursäure fallen lässt. Wöhler erhitzt den Harnstoff vorsichtig bis über seinen Schmelzpunkt, so lange er Ammoniak entwickelt und bis er in eine weisse oder grauliche trockene Masse, unreine ammoniak- und ammelidhaltige Cyanursäure verwandelt ist. Man löst sie in kochender verdünnter Kalilauge, mischt eine kleine Menge unterchlorigsaures Alkali hinzu, versetzt dann mit überschüssiger Salzsäure und lässt erkalten, worauf die Cyanursäure anschiesst. Oder man löst die unreine Säure in concentrirter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure hinzu, bis die Lösung entfärbt ist, und hierauf ein gleiches Volumen Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in farblosen Krystallen ab, die mit kaltem Wasser abgewaschen und aus siedendem umkrystallisirt wer-

---

[1]) Scheele, Opuscula T. II, p. 77. — Serullas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXVIII, p. 389; auch Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 450. — Wöhler, Pogg. Annal. Bd. XV, S. 619. — Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. X, S. 1. — Liebig u. Wöhler, Pogg. Annal. Bd. XX, S. 369. — Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 121. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 241. — Wurtz, Compt. rend. T. CXXIV, p. 436; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 307. — de Vry, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 248. — Schabus, Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Producte, S. 142; auch Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1854, S. 375. — Keferstein, Pogg. Annal. Bd. XCIX, S. 275. — Wurtz, Compt. rend. T. XXVI, p. 368 u. T. XXVII, p. 241; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLII, p. 43 u. T. L, p. 120. — Limpricht, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 208. — Limpricht u. Habich, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 395. — Rammelsberg, Krystallogr. Chem. S. 207. — Wiedemann, Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 73. — Hofmann, Compt. rend. T. LII, p. 1290.

den. Der Harnstoff giebt Cyanursäure und Ammoniak $3\,C_2H_4N_2O_2 = C_6N_3H_3O_6 + 3\,NH_3$.

Die Cyanursäure krystallisirt aus Wasser in schiefen rhombischen Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems. Am schönsten erhält man sie durch Verdampfen der kochend gesättigten wässerigen Lösung bei 60° bis 80° C. auf die Hälfte und langsames Erkalten. Sie sind farblos und geruchlos, schmecken nur schwach und röthen schwach Lackmus. In trockener Luft oder in gelinder Wärme, selbst unter Wasser verwittern die Krystalle und verlieren 21,69 Proc. Wasser = 4 Aeq. In kaltem Wasser ist die Cyanursäure sehr schwer löslich (in 40 Thln., Chevallier und Lassaigne); von siedendem braucht sie 24 Thle. In Alkohol ist sie unlöslich. Ohne Krystallwasser erhält man sie aus ihrer heiss gesättigten Lösung in Salz- oder Salpetersäure. Nach ziemlich übereinstimmenden Bestimmungen von Keferstein und Schabus, gehören die Krystalle zum monoklinometrischen System mit den Flächen ∞P, $\infty P \infty$, $0P$, $-P\infty$, $-\frac{1}{2}P\infty$ und dem Verhältniss der Hauptachse zur Klinodiagonale, zur Orthodiagonale $= 1:0{,}7526:0{,}5728$; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 76^0\,48'$ ($77^0 13'$ Keferstein): $0P : \infty P = 99^0 59'$; $0P : -P\infty = 137^0 3'$; $0P : -\frac{1}{2}P\infty = 151^0 42'$. Die Krystalle sind ausgezeichnet spaltbar parallel $-P\infty$, weniger parallel $0P$.

Durch längeres Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure wird die Cyanursäure in Ammoniak und Kohlensäure zersetzt. Mit dem sechsfachen Gewicht Phosphorperchlorid erhitzt bildet sich festes Chlorcyan und Phosphoroxychlorid (Beilstein). Beim Erhitzen für sich setzt 1 Mol. Cyanursäurehydrat sich in 3 Mol. Cyansäurehydrat um. Ein Theil der Cyansäure geht aber hierbei in Cyamelid über, welches sich als Sublimat absetzt. Sie ist nicht giftig. *A. S.*

Cyanursaure Salze, *Cyanurates*. Die Cyanursäure ist von Liebig als dreibasische Säure charakterisirt, sie ist dem festen Cyanchlorid proportional. Vom Wasserstoff des Säurehydrats können 3, 2 oder 1 Aeq. durch Metall ersetzt werden. Von den neutralen Salzen $3\,MO \cdot C_6N_3O_3$ kennt man nur die mit Bleioxyd und Silberoxyd; Salze mit 3 Aeq. eines schwer reducirbaren Metalloxyds können nicht hervorgebracht werden; die übrigen Salze sind sauer und enthalten entweder 2 Aeq. oder 1 Aeq. Metalloxyd. Die Salze scheinen alle krystallisirbar zu sein, selbst die als Niederschläge gebildeten erscheinen unter dem Mikroskop krystallisirt. Sie werden durch Salzsäure und Salpetersäure unter Abscheidung der Säure vollständig zersetzt. Mit Ausnahme der Alkalisalze sind sie schwer- oder unlöslich in Wasser. Die Salze mit alkalischer Basis geben beim Erhitzen Cyansäurehydrat, cyansaures Ammoniak, Kohlensäure und Stickstoff und hinterlassen ein cyansaures Salz. Die Salze sind meist von Wöhler untersucht, die cyanursauren Aether von Wurtz.

Cyanursaures Aethyloxyd, $3\,C_4H_5O \cdot C_6N_3O_3$, (1848) von Wurtz entdeckt; bildet sich neben cyansaurem Aethyloxyd bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali. Erhitzt man gleiche Gewichtsmengen von alkalischem cyanursauren Kali und ätherschwefelsaurem Kali, so erhält man nur cyanursaures Aethyloxyd neben kohlensaurem Ammoniak, Aethylamin, Cyanäthyl u. a. m. Dasselbe setzt sich im Hals der Retorte und in der Vorlage

als eine krystallinische Masse ab, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein und in schönen Krystallen erhält. Nach Wurtz wendet man jedoch zu seiner Darstellung am zweckmässigsten cyansaures Kali an und entfernt das dabei gebildete cyansaure Aethyloxyd durch Destillation, den Rückstand reinigt man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist. Erhitzt man neutrales oder saures cyansaures Silberoxyd mit Jodäthyl auf 120° C. so erhält man ebenfalls cyanursaures Aethyloxyd. Der Aether schmilzt bei 95° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, er verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen und siedet bei 253°C. ohne Zersetzung. Seine Dampfdichte wurde = 7,4 gefunden (berechnet auf 4 Volume = 7,37). Die Krystalle sind, nach Rammelsberg und Dauber, rhombische Combinationen mit den Flächen ∞P, $\infty \breve{P} \infty$, $\breve{P} \infty$; $\infty P : \infty P = 128^0$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ an der Hauptachse = $93^0,5$ mit dem Verhältnisse der Nebenachse zur Hauptachse = 0,4877 : 1 : 0,9407. In Wasser ist der Aether wenig löslich, dagegen leicht in Alkohol und in Aether. Die Lösungen sind vollkommen neutral. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser in der Kälte krystallinisch gefällt.

In Säuren löst er sich leicht und unzersetzt, selbst in heisser concentrirter Salpetersäure. Beim Erhitzen mit Phosphorsuperchlorid wird er nicht verändert. Beim Kochen mit Alkalien wird er zersetzt und als letztes Product in Kohlensäure und Aethylamin verwandelt, während sich vorher noch andere Zwischenproducte bilden. Dieselben erhält man am leichtesten rein, wenn man den Aether mit Barytwasser kocht. Es scheidet sich hierbei kohlensaurer Baryt aus, und befreit man hierauf die Lösung durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt, so bleibt beim Verdunsten eine schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, $C_{16}H_{17}N_3O_4$, zurück. (Limpricht und Habich.)

Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen auf 170° bis 200° C. in anfangs übergehenden Cyansäureäther und in Diäthylharnstoff, der bei etwa 250° C. unzersetzt destillirt: $C_{16}H_{17}N_3O_4 = C_6H_5NO_2 + C_{10}H_{12}N_2O_2$.

Cyanursaures (und cyansaures) Aethyloxyd giebt mit trockenem Aether-Natron erhitzt neben Aethylen ein Destillat, welches Alkohol, Aethylamin und eine Base, Triäthylcarbotriamin, enthält, im freien Zustande $C_{14}H_{17}N_3 . 2HO = C_2(C_4H_5)_3H_2N_3 + 2HO$. Sie bildet die krystallisirbaren Doppelsalze: $C_{14}H_{17}N_3 . HCl + AuCl_3$ und $C_{14}H_{17}N_3 . HCl + PtCl_2$. Die Base ist erst bei höherer Temperatur flüchtig unter theilweiser Zersetzung; bei der Destillation spaltet sie sich in Aethylamin (C_4H_7N) und Diäthylharnstoff ($C_{10}H_{12}N_2O_2$) (Hofmann).

Der Cyanursäureäther geht daher unter wiederholter Abscheidung von C_2O_4 zuerst in den Körper von Limpricht und Habich, dann in Triäthylcarbotriamin und zuletzt in 3 Aeq. Aethylamin über.

Beim Erhitzen von cyanursaurem Aethyloxyd mit trockenem Chlorgas auf 150° C. entsteht, nach Limpricht und Habich, unter Salzsäureentwickelung ein Körper $C_{18}H_{11}Cl_4N_3O_6$, welcher daher als vierfach-gechlorter Cyanursäureäther betrachtet werden kann. Er ist in Wasser unlöslich, löslich in absolutem Alkohol. In der Kälte ist er hart, vollkommen durchsichtig und selten krystallinisch. Beim Erwärmen wird er dünnflüssig und lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Seine alkoholische Lösung zerfällt mit weingeistigem Kali schon in der Kälte in Chlorkalium und kohlensaures Kali und einen

neuen Körper, $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$, den man nach Entfernung des überschüssigen Kalis beim Abdampfen als eine zähe Masse erhält.

Saures cyansaures Aethyloxyd, Diäthylcyanursäure: $C_{14}H_{11}N_3O_6 = 2C_4H_5O.HO.C_6N_3O_3$. Bei der Darstellung des cyanursauren Aethyloxyds aus cyanursaurem Kali und ätherschwefelsaurem Kali geht zuletzt noch ein anderer Körper über, der bei der Reinigung des Aethers in der Mutterlauge bleibt. Kocht man den beim Verdampfen derselben erhaltenen Rückstand mit Barytwasser, so lange sich flüchtige Basen entwickeln, entfernt den Baryt mit Schwefelsäure und lässt das Filtrat verdunsten, so scheiden sich Krystalle von Diäthylcyanursäure ab. Wurtz erhielt diese Säure bei der Destillation des Diäthylharnstoffs.

Sie krystallisirt aus Weingeist in Rhomboëdern oder sechsseitigen Säulen mit rhomboëdrischer Zuspitzung. In Weingeist, Aether und heissem Wasser ist die Säure leicht löslich, die wässerige Lösung reagirt sauer. Sie schmilzt bei 173° C. und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt. In den Alkalien löst sie sich leicht, ohne mit denselben Verbindungen einzugehen. Sie verändert weder in Ammoniakgas noch in Salzsäure ihr Gewicht.

Limpricht und Habich stellten eine Silberverbindung, $C_{14}H_{10}AgN_3O_6$, dar. Man erhält dieselbe beim Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd in weissen Nadeln. Ebenso erhält man auch ein Quecksilberoxydul- Kupferoxyd- und Bleioxydsalz. Das letztere giebt bei der Destillation mit ätherschwefelsaurem Kali cyanursaures Aethyloxyd. Barytwasser zersetzt die Säure erst beim Erhitzen über 100° C. und es bilden sich hierbei Kohlensäure und Aethylamin. Bei dem Erhitzen mit Kali entwickelt die Diäthylcyanursäure Ammoniak und Aethylamin.

Cyanursaures Ammoniumoxyd, saures: $NH_4O.2HO.C_6N_3O_3 + Aq.$ (im leeren Raum getrocknet). Weisse glänzende Prismen, welche an der Luft verwittern und in der Wärme Ammoniak verlieren; sie sind in Wasser schwer löslich, die Lösung riecht nach Ammoniak.

Cyanursaurer Baryt. a. Dreifach-saurer, $BaO.2HO.C_6N_3O_3 + 2Aq.$, entsteht durch Eintropfen von Barytwasser in eine siedendheisse Lösung der Säure, so lange der entstehende Niederschlag sich wieder löst. Das Salz, welches fast unlöslich ist, scheidet sich allmälig in kleinen glänzenden Prismen ab. Erst bei 200° C. fängt es an Wasser zu verlieren, das bei 280° C. vollständig weggeht, wobei die Krystalle milchweiss werden.

b. Anderthalbfach-saurer: $2BaO.HO.C_6N_3O_3 + 2Aq.$ Giesst man die heisse Lösung der Säure in einen Ueberschuss von Barytwasser, so fällt dieses Salz als pulveriger aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag nieder. Dasselbe Salz erhält man auch durch Vermischen einer siedenden Lösung der Säure mit Chlorbarium und Zusatz von Ammoniak. (Die freie Säure fällt weder Chlorbarium noch essigsauren Baryt.) Bei 200° C. fängt es an das Krystallwasser zu verlieren (6,3 Proc. oder 2 Aeq.). Beim weiteren Erhitzen giebt es Ammoniak, dann Cyansäure und hinterlässt geschmolzenen cyansauren Baryt.

Cyanursaures Bleioxyd, $3PbO.C_6N_3O_3 + 2Aq.$, entsteht, wenn man eine siedend heisse Lösung der Säure mit einer heissen Lösung von neutralem oder besser von basisch-essigsaurem Bleioxyd vermischt, wobei sich das Salz nach wenigen Augenblicken in Gestalt eines pulverigen Niederschlags abscheidet. Man erhält es auch, wenn man frisch gefälltes

kohlensaures Bleioxyd mit einem grossen Ueberschusse von Cyanursäure kocht. In Masse zeigt es eine blassgelbliche Farbe. Bei starker Vergrösserung betrachtet, besteht es aus klaren Prismen mit schief angesetzter Endfläche, oft zu Zwillingen oder farrnkrautartig verwachsen. Erst bei 240° C. fängt es an Wasser zu verlieren; die letzten Antheile gehen aber bei einer höheren Temperatur weg, bei welcher sich zugleich Ammoniak zu entwickeln anfängt. Beim stärkeren Erhitzen hinterlässt es reines Bleioxyd; beim Erhitzen im Wasserstoffgas reines Blei, wobei sich viel Cyanammonium und Harnstoff bildet.

Cyanursaures Kali. a. Dreifachsaures, $KO . 2HO . C_6N_3O_3$, entsteht vorzugsweise, wenn eine siedendheisse Lösung der Säure unvollständig mit Kali gesättigt wird, wobei es sich in schwer löslichen glänzenden Würfeln abscheidet; oder wenn man eine gesättigte Lösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure vermischt. Beim Schmelzen zerfallen die Krystalle ohne sich zu schwärzen in Cyansäure, welche sich in Cyamelid verwandelt, und in cyansaures Kali. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet es cyansaures Kali.

b. Anderthalbfach-saures, $2KO . HO . C_6N_3O_3$, erhält man in prismatischen Krystallen, wenn man das vorhergehende Salz in Kalilauge gelöst mit Alkohol vermischt. Beim Wiederauflösen in Wasser und Abdampfen zerfällt es in freies Kali und das vorhergehende Salz.

Cyanursaurer Kalk. Warzenförmige bitter und etwas scharf schmeckende leicht lösliche Krystalle, die bei gelindem Erwärmen schmelzen und zu einer gelblichen wachsartigen Masse erstarren. Sie enthalten 8,6 Proc. Kalk (Chevallier und Lassaigne).

Cyanursaures Kupferoxyd. Es gelang Wöhler nicht, ein Kupfersalz von einer einfachen Zusammensetzung darzustellen. Auf Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd zu einer Lösung von cyanursaurem Ammoniak entsteht ein grünblauer amorpher beim Erwärmen krystallinisch werdender Niederschlag. Er enthält kein Ammoniak, aber Schwefelsäure und aus dem Filtrat krystallisirt Cyanursäure.

Beim Vermischen heiss gesättigter Lösungen von Cyanursäure und essigsaurem Kupferoxyd entsteht erst bei längerem Kochen ein krystallinischer Niederschlag, welcher Essigsäure chemisch gebunden enthält.

Ein basisches, mehr als 3 Aeq. Kupferoxyd haltendes Salz erhielt Wöhler beim Auflösen von Kupferoxyd in einer heissen Lösung von Cyanursäure. Es setzt sich als blaugrüner Niederschlag ab, der bei 100° C. schön hellblau und bei 250° C. grün wie Chromoxyd wird.

Cyanursaures Kupferoxyd-Ammoniak: $2(NH_3 . CuO) HO . C_6N_3O_3 + 2 Aq.$ Dieses Salz erhält man beim Vermischen einer warmen Lösung von Cyanursäure in verdünntem Ammoniak mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Ammoniak, beim Erkalten als schöne kleine veilchenblaue, in Wasser fast unlösliche Krystalle. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als amethystfarbene vierseitige Prismen mit zwei breiten Seitenflächen und zweiflächiger Zuschärfung. Die Krystalle verändern sich an der Luft nicht, und fangen erst bei 100° C. an Ammoniak zu entwickeln. Bei 230° C. werden sie dunkel olivengrün ohne zu zerfallen, und scheinen dann die Zusammensetzung $2CuO . NH_4O . HO . C_6N_3O_3$ (Wöhler) oder $2CuO . NH_4O . C_6N_3O_3$ (Gerhardt. Gmelin) zu haben.

Wendet man bei der Darstellung dieses Salzes keinen zu grossen Ueberschuss von Ammoniak an, und vermischt die Flüssigkeiten sie-

dend heiss, so entsteht ein schön pfirsichblüthrother krystallinischer Niederschlag, der auch ein Oxydsalz ist und das Aussehen eines Kobaltsalzes hat. In concentrirtem Ammoniak löst sich das Salz mit lasurblauer Farbe, und bald fangen kleine tief smalteblaue Krystalle an sich auszuscheiden; an der Luft werden dieselben unter Verlust von Ammoniak bald wieder pfirsichblüthroth (Wöhler).

Eine Verbindung $CuO.NH_4O.HO.C_6N_3O_3$ erhielt Wiedemann als violetten Niederschlag auf Zusatz einer Cyanursäurelösung in überschüssigem Ammoniak zu einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Das Salz ist in kaltem Wasser unlöslich und wenig löslich in Ammoniak.

Cyanursaures Methyloxyd, $3C_2H_3O.C_6N_3O_3$, (1848) von Wurtz zuerst dargestellt, entsteht durch molekulare Umsetzung des cyansauren Methyls beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasröhren. Es wird dargestellt durch Destillation von cyansaurem und cyanursaurem Kali mit methylätherschwefelsaurem Kali. Von dem im ersten Falle zugleich entstehenden cyansauren Methyloxyd reinigt man es durch fractionirte Destillation. Die sich ausscheidenden Krystalle von cyanursaurem Methyloxyd reinigt man durch Abwaschen mit etwas kaltem Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Weingeist. Es sind undurchsichtige Prismen, die bei 175° bis 176° C. schmelzen und bei 274° C. sieden. (Es ist auffallend, dass der Siedepunkt dieses Körpers höher ist, als der der entsprechenden Aethylverbindung.) In Alkohol sind sie löslich, nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser. Die Dampfdichte ist = 5,98 (berechnet 5,94).

Beim Kochen mit Kalihydrat zersetzt es sich in Kohlensäure und Methylamin.

Cyanursaures Natron ist unkrystallisirbar und leicht löslich.

Cyanursaures Silberoxyd. a. Neutrales: $3AgO.C_6N_3O_3 + Aq$. Dieses Salz erhält man, nach Liebig, wenn man eine ammoniakalische Lösung von Cyanursäure zum Sieden erhitzt, dann mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, den Niederschlag noch $^1/_4$ Stunde in der Flüssigkeit kocht, hierauf filtrirt und mit heissem Wasser auswäscht. Er ist schneeweiss, schwärzt sich nicht am Licht, ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, lässt sich bis 300° C. ohne Zersetzung erhitzen und entwickelt dabei nur etwas Ammoniak. Er zieht nach dem Trocknen begierig Feuchtigkeit aus der Luft an. Nach Wöhler erscheint das Salz unter dem Mikroskop aus sehr kleinen Säulen bestehend, und entwickelt, selbst nach dem Waschen mit kochendem Wasser, mit Kali übergossen, Ammoniak (nach Debus jedoch erst bei sehr starkem Erhitzen damit), sowie beim Erhitzen für sich, wobei es zuletzt blass violett wird und sich mit einem zischenden Geräusch zu metallischem Silber zersetzt. Zwischen 100° und 300° C. verliert es unter beständiger Ammoniakentwickelung 2,9 Proc. an Gewicht. Wöhler nimmt an, dieses Salz sei eine Verbindung des neutralen Silbersalzes mit Ammoniak, von welchem ein Theil schon unter 100° C., der grössere zwischen 100° und 300° C. weggeht. Liebig und auch Wöhler fanden in dem bei 300° C. getrockneten Salz weniger Wasserstoff (0,10 bis 0,13 statt 0,22 Proc.), als dem 1 Aeq. Krystallwasser entspricht.

b. Saures: $2AgO.HO.C_6N_3O_6$. Man trägt frisch gefälltes kohlensaures Silberoxyd in überschüssige heisse Cyanursäure, oder

man giesst eine mit essigsaurem Natron vermischte siedendheisse Cyanursäurelösung zu einer verdünnten heissen Lösung von salpetersaurem Silber, so dass letzteres im Ueberschuss bleibt, weil sich sonst ein Natrondoppelsalz beimengen würde. Oder man bringt eine Lösung von cyanursaurem Ammoniak zu heisser überschüssiger Silberlösung; am reinsten erhält man dieses Salz beim Vermischen der heissen Lösungen von essigsaurem Silber und Cyanursäure.

Es ist ein farbloses in Wasser unlösliches Krystallpulver, das unter dem Mikroskop aus durchsichtigen Rhomboëdern bestehend erscheint. In Salpetersäure löst es sich unter Freiwerden der Cyanursäure. Bei 200° C. ändert sich seine Farbe und sein Gewicht nicht. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt es einen starken Geruch nach Cyansäure, wird dunkel violett und verglimmt zuletzt zu metallischem Silber. In Wasserstoffgas verwandelt es sich schon unter 100° C. in violettschwarzes Oxydulsalz.

Cyanursaures Silberoxyd-Ammoniak. Digerirt man das vorgehende Salz mit starkem Ammoniak, so ändert es sein Aussehen ohne sich aufzulösen, fängt dann bei 60° C. an Ammoniak zu entwickeln, welches zwischen 200° und 300° C. vollständig weggeht.

Die von dem neutralen cyanursauren Silberoxyd abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten ein weisses Pulver aus: $3\,AgO \,.\, C_6 N_3 H O_4 + 3\,NH_4 O \,.\, C_6 N_3 H O_4$ (Wöhler[1]), welches man auswäscht und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Dasselbe Salz erhält man beim Kochen der heissen Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und cyanursaurem Ammoniak. Es besteht aus mikroskopischen langen sehr feinen Prismen. Mit Kali übergossen entwickelt es Ammoniak, sowie beim Erwärmen unter 100° C. Zwei Stunden bis 250° C. erhitzt, ist es $3\,AgO \,.\, C_6 N_3 H O_4 + NH_4 O \,.\, HO \,.\, C_6 N_3 H O_4$, bei stärkerem Erhitzen färbt es sich violett und raucht stark.

Wöhler erhielt noch ein anderes Salz, welches über Schwefelsäure getrocknet 41,4 Proc. Silber enthielt, das in verdünntem heissen Ammoniak löslich ist und sich beim Erkalten daraus absetzt.

Cyanursaures Silberoxyd-Bleioxyd: $2\,AgO \,.\, PbO \,.\, C_6 N_3 O_3 + 2\,Aq$. Kocht man cyanursaures Bleioxyd mit einer grossen Menge von salpetersaurem Silberoxyd, bis es sein Ansehen ganz verändert hat, so bleibt ein Salz, welches bei 100° C. getrocknet 45,9 Silber und 23,7 Blei enthält.

Cyanursaures Silberoxyd-Kali. Beim Kochen mit Kalilauge wird das zweidrittel-saure cyanursaure Silberoxyd nicht zersetzt, sondern nimmt Kali auf, schmilzt bei seiner Zersetzung und hinterlässt ein Gemisch von kohlensaurem und cyansaurem Kali und etwa 60 Proc. Silber, entsprechend nahe 2 Aeq. Silber auf 1 Aeq. Kalium. *(Wr.) A. S.*

Cyanwasserstoff, Cyanwasserstoffsäure, Hydrocyansäure, Blausäure, *Acide hydrocyanique*, *Acide prussique*, *Acidum hydrocyanicum* s. *borussicum*, (1782) von Scheele[2]) entdeckt, 1809 durch v. Ittner[3]) zuerst in wasserfreier Form (als Gas) erhalten, 1811 von Gay-Lussac[4]) genau erforscht. Formel: $H \,.\, C_2 N$ oder $H\,Cy$.

Die Cyanwasserstoffsäure entsteht bei der Behandlung der Cyanide mit Säuren, bei der trockenen Destillation einzelner stickstoffhaltiger

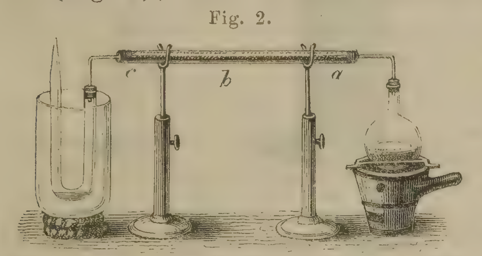
---

[1]) Wöhler betrachtet die Cyanursäure als zweibasische Säure. — [2]) Opuscula II, p. 148. — [3]) Beiträge zur Geschichte der Blausäure. 1809. — [4]) Annal. de chim. T. XXVII, p. 128 u. T. XCV, p. 136.

organischer Körper, bei der Oxydation vieler organischer Körper mit Salpetersäure, bei dem Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak, bei der Behandlung der knallsauren Salze mit Salzsäure, sowie endlich bei der Gährung des Amygdalins (vgl. Art. Cyan). Sie ist daher in dem Wasser enthalten, worin die Kerne bitterer Mandeln, Pfirsiche, Pflaumen, Kirschen und Quitten, die Blätter von Kirschlorbeer, Traubenkirsche, Pfirsich u. a. Pflanzen zerquetscht wurden. Zur Darstellung derselben wendet man stets Cyanide an, die man mit passend gewählten Säuren zerlegt. Je nachdem man wasserfreie oder verdünnte wässerige Cyanwasserstoffsäure darstellen will, ist das Verfahren ein anderes. Der ausserordentlichen Giftigkeit der Cyanwasserstoffsäure halber muss man, besonders bei der Darstellung der wasserfreien Säure, gewisse Vorsichtsmaassregeln befolgen.

Wasserfreie Cyanwasserstoffsäure. Man erhitzt Cyanquecksilber mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure in einem Kolben und leitet den Dampf der freiwerdenden Blausäure durch eine Röhre *abc* (Fig. 2), deren vorderer Theil *ab* Stücke von Marmor enthält, der andere *bc* geschmolzenes Chlorcalcium; an dem Ende der Röhre ist eine Uförmige Vorlage angebracht, die mit einer Kältemischung umgeben wird. Bei dem Erwärmen zersetzt die Salzsäure das Cyanquecksilber; die mit Wasserdämpfen und etwas Chlorwasserstoffsäure entweichende Blausäure geht bis in die Vorlage, wo sie sich verdichtet, während die Chlorwasserstoffsäure von dem Marmor, der Wasserdampf von dem Chlorcalcium zurückgehalten wird; man erwärmt zuletzt die Röhre gelinde, um die darin verdichtete kleine Menge von Blausäure noch überzutreiben (Gay-Lussac). Man darf keinen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure anwenden (auf 1 Thl. Cyanquecksilber nur 1 Thl. Salzsäure von 1,16 specif. Gew.).

Fig. 2.

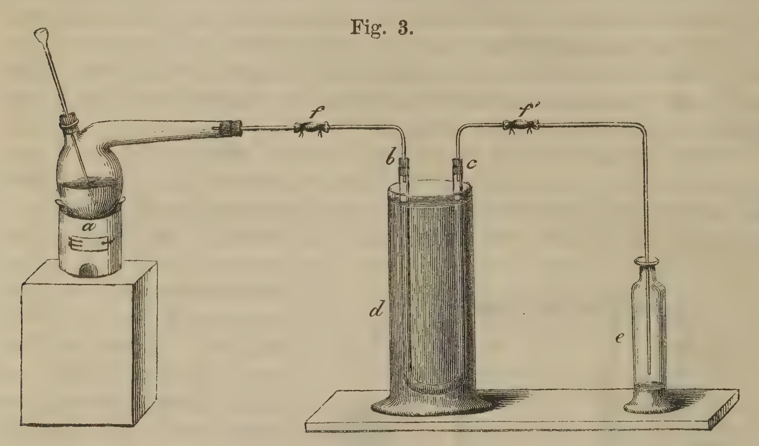


Zweckmässiger bereitet man sich zuerst, wie nachher angegeben, eine starke wässerige Blausäure, bringt diese in einer starken verschliessbaren Flasche in eine Kältemischung und setzt geschmolzenes und gepulvertes Chlorcalcium nach und nach zu, wobei man öfters umschüttelt. In der Ruhe bilden sich zwei Schichten, deren obere etwas Wasser enthaltende Blausäure ist. Man giesst diese ab und bringt sie wiederholt mit Chlorcalcium zusammen, so lange es noch feucht wird (Trautwein[1]). Das wiederholte Abgiessen der so flüchtigen Blausäure von dem Chlorcalcium ist unzweckmässig, daher besser die concentrirte wässerige Blausäure sogleich mit einer hinlänglichen Menge von geschmolzenem Chlorcalcium zu versetzen, längere Zeit unter zeitweisem Umschütteln stehen zu lassen und hierauf durch gelindes Erwärmen (im Wasserbade) der Flasche die wasserfreie Blausäure zu verflüchtigen und den Dampf durch gutes Abkühlen zu verdichten. Die luftdicht mit einem Kühlapparat verbundene Uförmige Vorlage steht in Eiswasser oder einer bis — 10° C. zeigenden Kältemischung.

[1]) Buchner's Repertorium Bd. XI, S. 13.

Nach Wöhler[1]) stellt man zuerst Cyankalium dar durch Zusammenschmelzen von 8 Thln. entwässertem Blutlaugensalz mit 3 Thln. geglühtem Weinstein und 1 Thl. Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel, pulvert die Masse noch warm und übergiesst sie in einem verschliessbaren, ganz anzufüllenden Gefäss mit etwa ihrer sechsfachen Gewichtsmenge Wassers. Nachdem sich das Cyankalium gelöst und das metallische Eisen abgesetzt hat, giesst man die klare Lösung durch die Trichterröhre in die Retorte *a* (Fig. 3). Die Retorte ist mit einer

Fig. 3.



Uförmigen Röhre *b c* verbunden, die etwa 18 Zoll hoch und mit kleinen Stückchen geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt ist, mit Ausnahme des ersten Drittels von *b*, welches kleine Stückchen des obigen Cyankaliums enthält. Diese Röhre steht in einem hohen cylindrischen Gefäss, das man mit eiskaltem Wasser anfüllt. Von dem Schenkel *c* geht eine lange und ziemlich enge Röhre in das Gefäss *e*, das bis an den Hals mit einem Gemenge von Schnee und Kochsalz umgeben wird. Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, giesst man durch die Trichterröhre in die Retorte nach und nach ein erkaltetes Gemenge gleicher Gewichtstheile Schwefelsäure und Wasser, im Ganzen ebensoviel als das Gewicht des angewendeten Cyankaliums beträgt. Die Masse erwärmt sich hierbei und fängt von selbst zu sieden an. Wenn alle Säure eingegossen ist, wird das die Uförmige Röhre umgebende Wasser mittelst eines Hebers entfernt und durch lauwarmes Wasser (von 30° bis 35° C.) ersetzt, und die Masse in der Retorte durch untergelegtes Feuer zum gelinden Sieden gebracht, so lange sich in der erkalteten Vorlage noch Blausäure verdichtet.

Da sich hierbei die Uförmige Röhre, wie Gmelin[2]) bemerkte, zuweilen verstopft, so hat Wöhler[3]) den etwas abzukühlenden Retortenhals unter einem Winkel von 45° aufwärts gestellt, und zwischen der Retorte und dem Uförmigen Rohr noch ein Zwischengefäss angebracht, welches etwas Chlorcalcium oder Cyankalium enthält. Das Chlorcalciumrohr und das Zwischengefäss stellt man von Anfang an in Wasser von 30° C. Statt aus Cyankalium kann man auch unmittelbar aus Blutlaugensalz die Blausäure entwickeln, indem man 10 Thle. desselben mit einem Ge-

---

[1]) Berzelius' Lehrbuch. 5. Aufl. Bd. I, S. 816. — [2]) Handbuch. 4. Aufl. Bd. IV, S. 315. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 218.

menge von 7 Thln. englischer Schwefelsäure und 14 Thln. Wasser übergiesst, wobei die Trichterröhre wegbleiben kann. Das Gemisch kocht über freiem Kohlenfeuer gleichmässig und ohne Stossen.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure ist eine farblose Flüssigkeit von 0,7058 specif. Gewicht bei 7° C., oder 0,6969 bei 18° C. (Gay-Lussac), die bei — 15° C. zu faserigen Krystallen erstarrt. Sie siedet bei 26,5° C.; ihre Dampfdichte beträgt 0,947 (Gay-Lussac). An der Luft verdunstet sie rasch unter starker Kälteerzeugung, so dass der Rest erstarren kann; die Dämpfe riechen im verdünnten Zustande stark betäubend eigenthümlich, in grösserer Menge eingeathmet tödten sie augenblicklich. Sie lässt sich mit Wasser, Alkohol oder Aether in jedem Verhältnisse vermischen. Sie röthet kaum die Lackmustinctur. Die wasserfreie Blausäure ist in der Regel nicht haltbar; selbst in zugeschmolzenen Gläsern zersetzt sie sich oft schon nach wenigen Stunden und verwandelt sich in ein braunes Pulver, was mit dem Product der freiwilligen Zersetzung des Cyans identisch zu sein scheint. Nebenbei entstehen aber noch weitere bis jetzt noch nicht bekannte ammoniakalische Producte; wie es scheint, wird dabei ein Gas (Stickstoff?) frei, da zuweilen eine Zertrümmerung der luftdicht verschlossenen Gefässe erfolgt.

Wasserhaltige Cyanwasserstoffsäure. Gewöhnlich wendet man zu seiner Darstellung Blutlaugensalz an, das man mit mässig verdünnter Schwefelsäure übergiesst und erhitzt. Es wird hierbei die Hälfte des Cyangehaltes des Blutlaugensalzes als Blausäure abgeschieden, während die andere Hälfte mit allem Eisen und dem vierten Theile des Kaliums verbunden als gelbliches Pulver niederfällt:
$$2\,Cy_3K_2Fe + 3(HO.SO_3) = 3\,HCy + Cy_3KFe_2 + 3(KO.SO_3).$$
Das gelbliche Pulver wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht bemerklich weiter verändert. Man erhält daher aus 100 Thln. krystallisirtem Blutlaugensalz höchstens 19,1 Thl. wasserfreie Blausäure, welche Menge, indem durch unvollständige Condensation und durch Zersetzung etwas verloren geht, nur annähernd erreicht wird.

Obiger Gleichung zufolge genügen zur vollständigen Zersetzung auf 100 Thle. Blutlaugensalz 35 Thle. Schwefelsäurehydrat; es ist jedoch besser, etwa doppelt soviel Säure zu nehmen, wodurch man statt des schwerer löslichen einfach-schwefelsauren Kalis, welches sich abscheidet, und ein heftiges Stossen der kochenden Flüssigkeit bewirkt, leichter lösliches zweifach-schwefelsaures Kali erhält.

Die Zersetzung wird in einer mit dem Hals aufwärts geneigten Retorte vorgenommen, die mit einem Liebig'schen Kühlapparat in Verbindung steht, und in die Vorlage etwas Wasser gegeben. Das grob gepulverte Blutlaugensalz (10 Thle.) wird in der Retorte mit einem abgekühlten Gemisch von 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 30 bis 40 Thln. Wasser übergossen, und hierauf erhitzt. Es geht hierbei die meiste Blausäure anfangs über, daher für gute Abkühlung Sorge zu tragen ist; später kommt verdünntere Säure, und man kann ohne bemerklichen Verlust die Destillation unterbrechen, sobald $^2/_3$ der Flüssigkeit überdestillirt sind (Gmelin). Will man concentrirtere Blausäure darstellen, so bringt man kein Wasser in die Vorlage, kühlt diese aber mit Eis ab und wendet concentrirtere Schwefelsäure an. Man kann z. B. 10 Thle. Blutlaugensalz mit einem Gemisch von 7 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 14 Thln. Wasser übergiessen, wobei nur wenig Wasser überdestillirt.

Statt des Blutlaugensalzes lässt sich unter Umständen vortheilhafter Cyankalium anwenden. Dieses wird leichter und vollständig selbst durch schwächere Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur in Blausäure und in Kalisalz zerlegt. Das gewöhnliche (Liebig'sche) Cyankalium (s. Bd. IV, S. 274) ist wegen seines bedeutenden Gehalts an Cyansäure (und Kohlensäure) hier weniger brauchbar, weil die entweichende Kohlensäure die Condensation der Blausäure erschwert, und die theilweise übergehende Cyansäure bald durch Bildung von Ammoniak die Selbstzersetzung der Blausäure einleitet. Man muss daher cyansäurefreies Cyankalium anwenden, was man nach Wöhler durch Schmelzen von entwässertem Blutlaugensalz im bedeckten eisernen Tiegel (unter Zusatz von verkohltem Weinstein und Kohle s. S. 316) darstellt. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure destillirt.

Nach Clark[1]) umgeht man die Destillation ganz, indem man zu 9 Thln. Weinsäure und 60 Thln. Wasser in einem verschlossenen, fast ganz damit gefüllten Gefäss 4 Thle. reines Cyankalium bringt, öfters umschüttelt, und 12 Stunden in der Kälte stehen lässt, worauf man die Flüssigkeit von dem auskrystallisirten Weinstein abgiesst. Sie enthält nach der Rechnung 2,7 Proc. Blausäure und wenig Weinstein, und ist besonders zu medicinischen Zwecken geeignet, weshalb mehrere Pharmakopöen diese Vorschrift angenommen haben. Bei Anwendung von 3 Thln. Cyankalium, 62 Thln. Wasser und 7 Thln. Weinsäure enthält die Flüssigkeit 2 Proc. Blausäure.

Aus Cyanquecksilber erhält man Blausäure durch Schütteln mit Eisenfeile, Schwefelsäure und Wasser, bis die Flüssigkeit kein Quecksilber gelöst enthält (Scheele), und Destillation. Auch kann man die wässerige Lösung von Cyanquecksilber mittelst eingeleiteten Schwefelwasserstoffgases zersetzen und vom Schwefelquecksilber abfiltriren. Den überschüssigen Schwefelwasserstoff entfernt man durch Schütteln mit kohlensaurem Bleioxyd (Proust[2]), Vauquelin).

Endlich erhält man durch Zersetzen des Cyansilbers (200 Thle.) mit 240 Thln. Salzsäure von 1,129 specif. Gewicht, wobei man von dem Chlorsilber die klare Flüssigkeit abgiesst, eine Blausäure von constantem Gehalt (Everit[3]), die jedoch leicht etwas freie Salzsäure enthält.

Die mit Wasser verdünnte Blausäure zersetzt sich häufig beim Aufbewahren unter Bräunung und Abscheidung eines braunschwarzen Pulvers, besonders leicht, wenn sie auch nur wenig Ammoniak enthält; auf Zusatz einer kleinen Menge einer stärkeren Mineralsäure (z. B. 1 Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure) hält sie sich unverändert.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure vereinigt sich direct mit einigen Chloriden zu krystallinischen, zuweilen unzersetzt flüchtigen Verbindungen, z. B. mit Antimonperchlorid, Eisenchlorid, Titanchlorid und Zinnchlorid. Mit Harmalin und Nitroharmalin bildet sie eigenthümliche Basen, welche unverändert die Fähigkeit behalten, mit Säuren Salze zu bilden. Die verdünnte Säure schmeckt stark bitter, und ist um so schwerer, je mehr Wasser zugesetzt wurde. Auch die sehr verdünnte Säure ist noch giftig, doch wirkt sie um so schwächer, je verdünnter sie ist.

---

[1]) Journ. de chim. méd. T. VII, p. 544. — [2]) Annal. de chim. T. LX, p. 185 u. 225. — [3]) Phil. Magaz. T. VI, p. 100.

Wohl in Folge der Beobachtung von Bohm und Schrader[1]), dass einige officinelle Präparate, wie das Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser, Blausäure enthalten, hat diese Säure gleichfalls als Arzneimittel Anwendung gefunden. Ihrer grossen Giftigkeit halber darf dies nur in sehr verdünntem Zustande geschehen, und zwar muss sie einen genau bestimmten vorgeschriebenen Gehalt an wasserfreier Säure besitzen. Die Pharmakopöen verschiedener Länder geben hierzu sehr abweichende Vorschriften; die zum Theil weniger zweckmässig sind, und schreiben einen sehr verschiedenen Gehalt an wasserfreier Säure vor (zwischen $1\frac{1}{2}$ bis 20 Procent).

Eine der einfachsten Vorschriften zur Darstellung einer verdünnten Blausäure von constantem Gehalt ist die von Clark (s. S. 318).

Nach dem Pariser Codex bereitet man zuerst wasserfreie Blausäure (s. S. 316), fängt diese in einer graduirten Röhre auf, misst darin die Menge derselben und fügt mittelst einer Bürette die zur Verdünnung erforderliche Menge von Wasser hinzu. Da inzwischen die Darstellung der wasserfreien Blausäure ziemlich schwierig und nicht ganz ohne Gefahr ist (namentlich in den Sommermonaten), so ist diese Vorschrift im Allgemeinen weniger praktisch.

Am zweckmässigsten bereitet man, auf die oben angegebene Weise, durch Destillation von Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure, wässerige Blausäure, bestimmt den Gehalt an wasserfreier Blausäure (s. S. 321) und verdünnt mit der nöthigen Menge Wasser (oder Weingeist). Wenn man einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zusetzt, so verändert die Säure beim Aufbewahren in wohlverschlossenen Gefässen ihren Gehalt nicht.

Verwandlungen der Blausäure. 1. Durch Wärme. Der Dampf der Säure zerfällt, wenn er durch eine glühende Röhre geleitet wird, zum Theil in Cyangas und Wasserstoffgas; gleichzeitig wird aber etwas Stickstoff frei, unter Abscheidung von Kohle.

2. Durch Elektricität. Der elektrische Funken zerlegt den Dampf der Blausäure nur schwierig, unter Abscheidung von wenig Kohle; die wässerige Blausäure wird durch den Volta'schen Strom zerlegt; am negativen Pol entweicht Wasserstoffgas, das am positiven Pol freiwerdende Cyan bleibt entweder in der Flüssigkeit gelöst, oder verbindet sich mit dem Metall, welches das Polende bildet.

3. Durch Sauerstoff. Sauerstoffgas zersetzt erst beim Erhitzen die Blausäure, wobei sie zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoffgas nebst wenig Salpetersäure verbrennt. Manche Oxyde zersetzen die Blausäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bleihyperoxyd bildet, nach Liebig, damit Cyanblei, Wasser und Cyan.

Braunstein absorbirt den mit Wasserstoffgas gemengten Dampf der Blausäure vollständig, ohne Abscheidung von Cyan (Gay-Lussac). Basische Metalloxyde geben gewöhnlich damit Cyanmetall und Wasser.

4. Durch Chlor. Wasserfreie Blausäure giebt, wenn sie in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche gegossen wird, im Sonnenlicht festes Chlorcyan und Salzsäure (s. S. 293).

Bei Gegenwart von Wasserdampf bildet sich nur wenig Chlorcyan sondern hauptsächlich Salmiak, Kohlensäure und Kohlenoxyd:

$$C_2NH + Cl + 3HO = NH_4Cl + CO + CO_2.$$

[1]) Scherer's allgem. Journ. d. Chem. Bd. X, S. 126 u. 132.

In verdünnter Lösung wird die Blausäure von durchgeleitetem Chlorgas in Chlorcyanwasserstoff (s. S. 293) verwandelt (Wurtz[1]).

Die durch Einwirkung von Chlorgas auf eine Mischung von Blausäure und Weingeist entstehenden Producte sind schon (Bd. I., S. 484) beschrieben worden.

4) Durch Säuren. Concentrirte Salzsäure oder mässig verdünnte Schwefelsäure verwandeln die Blausäure schon in der Kälte nach einigen Minuten unter Wärmeentwickelung, leichter noch beim Erwärmen in Ameisensäure und Ammoniak, $HC_2N + 4HO = C_2H_2O_4 + NH_3$. Salzsäure wirkt leichter ein als Schwefelsäure, welche letztere bei zu starkem Erhitzen die Ameisensäure weiter in Kohlenoxydgas und Wasser verwandelt (Pelouze[2]) *(Wr.) A. S.*

Cyanwasserstoffsäure, Erkennung und Bestimmung. Die freie Blausäure lässt sich, wenn sie nicht zu verdünnt oder mit anderen riechenden Körpern vermischt ist, schon durch ihren Geruch erkennen. Sie zeigt ferner auf Zusatz von Alkalien die Reactionen der löslichen Cyanalkalimetalle. Sie giebt daher, wenn man sie zuerst mit Kalilauge, hierauf mit einer Eisenoxyduloxydlösung versetzt und dann mit Salzsäure ansäuert, einen blauen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silber giebt sie einen weissen käsigen in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, der beim Glühen metallisches Silber hinterlässt.

Wird eine verdünnte Lösung von Blausäure mit gelbem (Mehrfach-) Schwefelammonium versetzt, und die Mischung im Wasserbade eingedunstet, so enthält der Rückstand Schwefelcyanammonium und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Flüssigkeit (Liebig[3]).

Ist hierbei die Blausäure mit Blut, Nahrungsmitteln oder anderen Körpern vermengt, so bringt man die auf Blausäure zn prüfende Masse auf ein Uhrglas, kehrt ein anderes Uhrglas darüber, das einen Tropfen gelbes Schwefelammonium enthält, und lässt 10 Minuten stehen. Verdunstet man hierauf das Schwefelammonium und befeuchtet den Rückstand mit einem Tropfen Eisenchlorid, so entsteht bei Gegenwart der geringsten Menge von Blausäure eine rothe Färbung (Taylor[4]).

Bei gerichtlichen Untersuchungen, wo man z. B. die Contenta des Magens und Darmcanals auf Blausäure zu untersuchen hat, kann man einfach das oben von Taylor beschriebene Verfahren anwenden; hätte man grössere Mengen der auf Blausäure zu prüfenden Masse zur Verfügung, so könnte man dieselbe, in der sich übrigens die Gegenwart selbst kleiner Mengen von Blausäure schon durch den Geruch zu erkennen giebt, der Destillation unterwerfen, mit oder ohne Zusatz von Wasser, je nach der Consistenz. Wäre sie nicht sauer, so hätte man etwas Weinsäure zuzusetzen; nachdem man sich aber in diesem Falle überzeugt hat, dass die Masse nicht für sich schon mit einem Eisenoxydsalz Berlinerblau giebt, was die Gegenwart von Blutlaugensalz anzeigen würde. Nachdem in die Vorlage, in die man etwas Wasser vorgeschlagen hat, bei guter Abkühlung ein Viertel der Flüssigkeit übergegangen ist, prüft man das Destillat durch Zu-

---

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XX. p. 14; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 280. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLVIII, p. 395; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. II, S. 84. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 126. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 263.

fügen von etwas Kali und einer Eisenoxyduloxydlösung. Bei Gegenwart von Blausäure entsteht hierauf nach dem Ansäuren mit Salzsäure ein blauer Niederschlag.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehalts der verdünnten Blausäure an wasserfreier Säure wird die abgewogene Menge der blausäurehaltigen Flüssigkeit, welche keine Chlor-, Brom- oder Jodverbindung enthalten darf, mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Das Cyansilber ballt sich beim Umrühren zusammen, ähnlich wie Chlorsilber. Es wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° C. gewogen. Man hat hierbei zu beachten, dass das Cyansilber in kalter verdünnter Salpetersäure zwar unlöslich, in warmer und stärkerer Säure jedoch sowie beim Kochen mit überschüssigem salpetersauren Silber etwas löslich ist. 100 Gewichtstheile Cyansilber entsprechen 20,30 Thln. wasserfreier Blausäure.

Die ältere Bestimmungsmethode der Blausäure durch Auflösen von Quecksilberoxyd ist wegen der leichten Bildung von basischem Salz durchaus unbrauchbar.

Bei Gegenwart von Chlormetallen fällt man die Cyanwasserstoffsäure mit salpetersaurem Silberoxyd die angesäuerte Lösung aus, filtrirt und wägt das Gemenge von Chlor- und Cyansilber, und verwandelt es hierauf durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure vollständig in Chlorsilber. Bei der Verwandlung von 1 Aeq. Cyansilber in Chlorsilber nimmt das Gewicht um [35,5 (Ꞓl) — 26 (Ꞓy) =] 9,5 zu, so dass man für 9,5 Gewichtszunahme 27 Gewichtstheile wasserfreie Blausäure zu berechnen hat.

Oder man theilt die Flüssigkeit, worin Blausäure neben Chlorwasserstoffsäure bestimmt werden soll, in zwei gleiche Theile. Den einen fällt man wie oben mit Silberlösung vollständig aus und bestimmt das Gewicht des niederfallenden Gemenges von Chlor- und Cyansilber; den anderen verdampft man nach Zusatz von Boraxlösung zur Trockne, wobei die Blausäure vollständig entweicht, während die Salzsäure zurückgehalten wird. Der trockene Rückstand wird in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor mit Silberlösung ausgefällt. Zieht man das Gewicht des Chlorsilbers von der aus der anderen Portion erhaltenen Summe von Cyan- und Chlorsilber ab, so ergiebt die Differenz die Menge des Cyansilbers.

Aehnlich wie neben Salzsäure lässt die Blausäure sich neben Brom- oder Jodwasserstoff bestimmen. Von den durch salpetersaures Silber aus neutraler oder saurer Lösung nicht fällbaren Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. lässt sich die Cyanwasserstoffsäure leicht durch dieses Reagenz trennen.

Bestimmung des Blausäuregehaltes mittelst titrirter Silberlösung, nach Liebig [1]). Uebersättigt man eine verdünnte blausäurehaltige Flüssigkeit mit Kalilauge, und fügt hierauf eine verdünnte Silberlösung tropfenweise hinzu, so entsteht anfangs kein Niederschlag, oder er löst sich beim Schütteln vollständig wieder auf, indem das entstandene Cyansilber sich mit dem noch übrigen Cyankalium zu der löslichen Doppelverbindung Ag Ꞓy + K Ꞓy verbindet, welche auch durch freies Kali nicht zersetzt wird. Erst nachdem genau die Hälfte des Cyans auf diese Weise in Cyansilber übergeführt wor-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 102; Pharm. Centralbl. 1851, S. 334.

den ist, erfolgt auf Zusatz eines Tropfens Silberlösung ein bleibender Niederschlag von Cyansilber. Man kann daher hieran leicht den Punkt erkennen, wo die Menge des zugesetzten Silbers der Hälfte des vorhandenen Cyankaliums entspricht. 108 Gewichtstheile (1 Aeq.) Silber (in Salpetersäure gelöst) zeigen daher (2 Aeq. = 2 . 27 =) 54 Gewichtstheile wasserfreie Blausäure auf diese Weise an, oder 2 Thle. Silber entsprechen genau 1 Thl. Blausäure. Ein Gehalt der Blausäure an Chlorwasserstoffsäure oder Ameisensäure ist bei diesem Verfahren ohne Einfluss.

Zur Bereitung der hier nöthigen titrirten Silberlösung löst man 63 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 5937 Gran Wasser auf, und erhält 6000 Gran Lösung, von welchen 300 Gran einem Gran wasserfreier Blausäure entsprechen.

Man wägt etwa 60 Gran der zu prüfenden Blausäure ab, verdünnt sie mit ihrem drei- bis vierfachen Volumen Wasser, setzt Kalilauge und einige Tropfen Kochsalzlösung zu und fügt nach und nach von der tarirten Silberlösung zu, bis nach dem Umschütteln eine bleibende Trübung erhalten wird. Für je 300 Gran verbrauchter Silberlösung ist dann 1 Gran wasserfreier Blausäure zu berechnen.

Zweckmässiger noch ist das Messen der verbrauchten Silberlösung statt des Wägens. Man löst 3,150 Grm. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in Wasser und verdünnt die Lösung auf 1000 Cubikcentimeter. Aus einer in Cubikcentimeter getheilten Bürette fügt man diese verdünnte Silberlösung zu der abgewogenen oder abgemessenen verdünnten und mit Kalilauge versetzten Blausäure, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Jeder Cubikcentimeter der hierbei verbrauchten Silberlösung zeigt hierbei 1 Milligramm Blausäure an.

Weitere von C. Mohr[1]), Herapath[2]), Buignet[3]) und Anderen vorgeschlagene Methoden sind theils wenig zuverlässig, theils zu umständlich. *A. S.*

Cyanwasserstoffoxydhydrat. Als solches, $C_2NHO + HO$ betrachtet Völckel[4]) das Oxamid.

Cyanyl nannte Boutin[5]) ein Product, welches sich, nach ihm, bei Oxydation der Aloë durch Salpetersäure neben Aloëtinsäure Chrysamminsäure und Pikrinsäure bildet; er giebt an, dass es eine farblose Flüssigkeit sei, von dem Geruch der Blausäure, unlöslich in Wasser, schwerer als dieses, es destillirt bei einer hohen Temperatur unzersetzt, ist sehr giftig.

Cyanylsäure, eine der Cyanursäure gleich zusammengesetzte Säure, wurde (1834) von Liebig[6]) durch anhaltendes Kochen von Mellon mit Salpetersäure, bis dieses aufgelöst war, erhalten. Nach dem Verdampfen und Erkalten schiesst die Cyanylsäure wasserfrei in Quadratoctaëdern an; beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Säure mit 4 Aeq. Krystallwasser verbunden in breiten Blättern von ausgezeichnetem Diamantglanz. In der Wärme verwittern diese Krystalle und verlieren 4 Aeq. Wasser. Die Cyanylsäure

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 198. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 242. — [3]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XCIX, S. 321. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 628. — [5]) Compt. rend. T. X, p. 452; T. XI, p. 820; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 247; Bd. XX, S. 59. — [6]) Liebig, Pogg. Annal. Bd. XXXIV, S. 599; Annal. d. Pharm. Bd. X, S. 32.

ist in Wasser leichter löslich als Cyanursäure. Beim Erhitzen verwandelt sie sich wie diese in Cyansäurehydrat. Wird die Cyanylsäure in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, so verwandelt sie sich in Cyanursäure, die durch Wasser abgeschieden und krystallisirt erhalten werden kann. Bei der Bereitung aus Mellon erhält man gewöhnlich beide Säuren zugleich, sie können aber durch ihre ungleiche Löslichkeit getrennt werden [1]).

Die cyanylsauren Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes nicht weiter untersucht. Fällt man die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Cyanylsäure mit salpetersaurem Silber, so erhält man einen weissen aufgequollenen, nach dem Trocknen pulverigen, nicht krystallinischen Niederschlag: $AgO.C_6N_3H_2O_5$. Fällt man dagegen die Lösung des cyanylsauren Kalis mit salpetersaurem Silber, so hat der Niederschlag die Zusammensetzung des cyanursauren Silbers (mit 2 Aeq. Oxyd), vermuthlich weil das Kali die Cyanylsäure in Cyanursäure verwandelt (Liebig). *(Wr.) A. S.*

Cyclamen europaeum. Eine kleine zu den Primulaceen gehörende Pflanze, deren Knollen die Form eines flachen runden Brotes haben (Schweinebrot, weil sie von den Schweinen gefressen werden). Die Knollen enthalten ausser den gewöhnlichen Pflanzenstoffen, nach Saladin, Artanitin (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 333) nach de Luca Cyclamin und Mannit. Der Saft der Knollen wirkt in den Magen gebracht bei den meisten Thieren nicht giftig; kleine Fische sterben jedoch in Wasser, denen nur $^1/_{2000}$ bis $^1/_{3000}$ Saft zugesetzt war, während bei Kaninchen selbst 10 bis 20 Gramm nicht tödtlich wirken; dagegen wirkte es sehr giftig, wenn es auch in kleinen Dosen in das Blut gebracht ward. Es wirkt hier, nach Bernard, in ähnlicher Weise nur weniger energisch, als Curare, und Brom wirkt auch wie bei diesem als Gegengift. *Fc.*

Cyclamin. Eine stickstofffreie Substanz aus dem Schweinebrot, den Wurzeln von *Cyclamen europaeum* L. Von de Luca [2]) rein dargestellt und untersucht, nach ihm ist es der giftige Bestandtheil der Wurzeln. Es ist ein Glucosid. Die Formel ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; nach de Luca's Analyse berechnet sich die empirische Formel $(C_2H_2O)_n$; nach Martius ist seine Formel $C_{40}H_{34}O_{20}$ [3]). Die Ur-

[1]) C. Weltzien (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 219.) erhielt beim Erhitzen von Harnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure ein Destillat, welches neben Cyansäure und Cyamelid einen der Cyanursäure ähnlichen Körper in geringer Menge enthielt, der in wasserfreien durchsichtigen silberglänzenden Prismen oder nadelförmigen Aggregationen krystallisirte und in Wasser löslicher als Cyanursäure war.

[2]) Ciment. nuovo T. V, p. 225; T. VIII, p. 182; Compt. rend. T. XLIV, p. 723; T. XLVII, p. 295 et 328; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 330; Bd. LXXVII, S. 457; Chem. Centralbl. 1857, S. 767.

[3]) Buchn. N. Repert. (1859) Bd. VIII, S. 388. Hier ist die Formel $= C_{40}H_{24}O_{20}$ angegeben, aus den angeführten Resultaten der Analyse von Klinger berechnet sich $C_{40}H_{34}O_{20}$, daher die erstere Formel wohl nur von einem Druck- oder Schreibfehler herrührt.

Die procentische Zusammensetzung des Cyclamins ergab:

	Gefunden		Berechnet	
	de Luca,	Klinger	C_2H_2O .	$C_{40}H_{34}O_{20}$
Kohlenstoff . . .	54,5	55,4	54,5	55,2
Wasserstoff . . .	9,1	8,0	9,1	7,8
Sauerstoff . . .	36,4	36,6	36,4	37,0

sache der grossen Verschiedenheit in der Zusammensetzung kann nur darin liegen, dass die genannten Chemiker verschiedene Substanzen untersuchten.

Saladin stellte zuerst aus den als *Radices artanitae* officinellen Wurzeln von *Cyclamen europaeum* eine unreine Substanz dar, die als Artanatin früher (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 333) beschrieben ist.

Nach de Luca wird das Cyclamin aus den gereinigten und zerschnittenen Wurzelknollen von *Cyclamen europaeum* dargestellt, indem man dieselben mit etwas weniger als dem gleichen Gewichte rectificirtem Alkohol längere Zeit (45 Tage) bei Abschluss des Lichts in der Kälte macerirt, dann abpresst und den Rückstand nochmals (ein Monat) mit etwas weniger Alkohol auszieht; der Rückstand kann dann noch zum dritten Male in gleicher Weise behandelt werden. Die alkoholischen Flüssigkeiten werden abfiltrirt, wobei ein gelatinöser Rückstand bleibt, der bei Abschluss des Lichtes im Wasserbade abgedampft und dann mit kaltem Alkohol ausgezogen wird. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats im Dunkeln scheidet sich das Cyclamin als weisse amorphe Masse in Form kleiner Klümpchen ab; die Substanz wird mit kaltem Alkohol abgewaschen und in kochendem Alkohol gelöst; beim Erkalten setzt sich dann das Cyclamin ab. Es ist eine weisse amorphe Masse, geruchlos, sein Geschmack ist nach einigen Augenblicken sehr scharf den Schlund angreifend; es ist neutral; es wird bei Einwirkung von Licht gebräunt, zieht an feuchter Luft Wasser an (bis 50 Proc.) und schwillt auf; mit kaltem Wasser zusammengebracht, verwandelt es sich in eine durchscheinende klebende Substanz, die sich langsam löst zu einer die Polarisationsebene des Lichtes schwach nach links drehenden Flüssigkeit, die beim Schütteln schäumt, beim Erhitzen auf 60° bis 75° C. wie Eiweiss gerinnt; bei mehrtägigem Stehen in der Kälte löst sich das Coagulum in der Mutterlauge wieder auf und kann durch Erhitzen wieder coagulirt werden. Das Cyclamin löst sich bei gelinder Wärme leicht in Alkohol, beim Erkalten und Verdampfen scheidet es sich wieder amorph ab; es löst sich weder in der Wärme noch in der Kälte in Holzgeist, Glycerin und den Alkalien; Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und ätherische Oele lösen es nicht auf.

Aus einer in einer Glasröhre eingeschlossenen Lösung von Cyclamin scheidet sich am Licht ein weisser amorpher Körper der sich bei gelinder Wärme löst. Auf feuchtem Cyclamin bilden sich reichlich Kryptogamen, darunter fand Montague eine neue Alge, *Hygrocrocis cyclaminae*.

Die wässerige Lösung von Cyclamin absorbirt Chlor- und Bromdampf und coagulirt dadurch ohne sich zu färben, Jod färbt es nicht; Salzsäure löst es in der Kälte und coagulirt es gegen 80° C. unter Bildung von Zucker. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine gelbe violett werdende Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Wasser sich ein weisser Niederschlag abscheidet; Essigsäure löst es in der Kälte und coagulirt es beim Erwärmen nicht. Salpetersäure zersetzt es schon in der Kälte, energischer beim Erwärmen je nach Concentration derselben in verschiedener Weise; es bilden sich saure nicht näher untersuchte Producte. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht eine eigenthümliche wenig lösliche Säure. Das Cyclamin reducirt alkalisches weinsaures Kupferoxyd nicht; es wird durch Bierhefe nicht in Gährung versetzt; durch Einwirkung von Syn-

aptase wird es bei 30° bis 35° C. zersetzt, die Lösung enthält danach gährungsfähigen Zucker; das zugleich entstehende Product ist nicht weiter untersucht (de Luca). Nach Martius spaltet das Cyclamin sich beim Kochen mit verdünnter Säure unter Aufnahme von Wasser in Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) und Cyclamiretin, $C_{28}H_{26}O_{12}$ [1]), einen nicht weiter untersuchten Körper.

Das Cyclamin bildet den giftigen Bestandtheil des Saftes von *Cyclamen europaeum* (s. d. Art.). *Fe.*

Cyclamiretin s. unter Cyclamin.

Cyclopit [2]). Ein feldspathartiges Mineral, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Natron, Kali und Kieselsäure enthaltend, der Formel $2(R_2O_3 . SiO_3) + 3RO . SiO_3$ entsprechend; findet sich im Dolerit eines der Cyklopenfelsen bei Catania. Härte 6; von Chlorwasserstoffsäure wird es vollkommen zersetzt. Gehört vielleicht zum Saussurit (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 274). *Fe.*

Cydonia. Die Frucht von *Pyrus Cydonia* enthält ein eigenthümliches Aroma, nach Wöhler vielleicht pelargonsaures Aethyloxyd; der Saft der Frucht enthält freie Aepfelsäure, nach Rieckher 3 bis 3½ Proc. Die Kerne enthalten in der Oberhaut reichlich Schleim, s. Quittenschleim (1. Aufl. Bd. VI, S. 160). Die Asche der Samen enthält nach Engelmann [3]) 27,1 Kali, 3,0 Natron, 7,7 Kalk, 13,0 Magnesia, 1,2 Eisenoxyd, 42,0 Phosphorsäure, 2,7 Schwefelsäure, 2,6 Chlornatrium, 0,7 Kieselsäure. *Fe.*

Cyme, Cymen, Cymin, syn. Cymol.

Cymenschwefelsäure, syn. Sulfocymolsäure s. unter Cymol S. 329.

Cymid ist nach Löwig das Radical $C_{20}H_{13}$; das Cymol $C_{20}H_{14}$ ist dann Cymidwasserstoff.

Cymidin, syn. Monocymylamin (s. S. 333).

Cymin, syn. Cymol.

Cyminsäure, syn. Cuminsäure (s. S. 255).

Cymoglycol s. Cumolalkohol unter Chlorcumol S. 254.

Cymol, Cymylwasserstoff, Cymen, Cymin, Cyme, Camphogen, Camphen, Thymylwasserstoff. Ein Kohlenwasserstoff (1840) von Gerhardt und Cahours entdeckt und untersucht. Formel: $C_{20}H_{14}$ oder $C_{20}H_{13}.H$.

Das Cymol findet sich im Römisch-Kümmelöl (*Oleum cumini* von *Cuminum Cyminum*) Gerhardt und Cahours [4]), im ätherischen Oele

---

[1]) Die Formel ist a. a. O. abgeleitet von $C_{40}H_{24}O_{10}$ zu $C_{28}H_{16}O_{12}$ angegeben, muss aber, da das Cyclamin $C_{40}H_{34}O_{10}$, wohl $C_{28}H_{26}O_{12}$ sein (s. S. 323 unter [2]).

[2]) Sartorius v. Waltershausen, Ueber die vulcan. Gesteine, Göttingen 1853. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 28. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 102, 372; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 101, 345.

des Samens vom Wasserschierling (*Cicuta virosa*) Trapp[1]), im Thymianöl nach Lallemand[2]); nach Haines[3]) im flüchtigen Oele von *Ptychotis ajowan*, einer ostindischen zu den Umbelliferen gehörenden Pflanze, in welcher Stenhouse aber nicht dieses Oel sondern ein Camphen, $C_{20}H_{16}$, fand. Cymol bildet sich bei der Behandlung des gewöhnlichen Laurineencamphors mit Phosphorsäureanhydrid (Camphogen nach Delalande[4]) oder mit Chlorzink (Gerhardt); ferner bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Cuminalkohol (Kraut[5]), und findet sich, nach Mansfield[6]), auch im Steinkohlentheeröl. Es entsteht ferner, nach Hirzel, aus Wurmsamenöl (s. d. Art.) durch Einwirkung von Jod oder Salpetersäure. Beim Behandeln von Terpentinöl mit feuchter Kohlensäure bei Rothglühhitze (Deville[7]), so wie bei der Destillation von Wermuthöl mit wasserfreier Phosphorsäure und dann mit Kalium (Leblanc[8]) entstehen Oele, welche die Zusammensetzung des Cymols haben, ob sie damit identisch sind, ist nicht nachgewiesen.

Nach Williams[9]) bildet sich Cymol auch wenn Brom und Natrium abwechselnd auf Cautchin oder Terpentinöl einwirken.

Um Cymol aus Römisch-Kümmelöl darzustellen, unterwirft man dieses Oel der fractionirten Destillation und fängt das unter 200° C. Uebergehende für sich auf; obgleich das Cuminol viel weniger flüchtig ist als das Cymol, so geht doch auch ersteres immer mit dem letzteren über; um dieses davon zu befreien, destillirt man das Product wiederholt über schmelzendem Aetzkali (am besten in einer kupfernen oder eisernen Retorte, weil Glas schnell zerstört wird), wobei das Cuminol als Cuminsäure (s. S. 255) zurückbleibt, während Cymol rein abdestillirt (Noad[10]).

Zweckmässiger scheint es, das flüchtige Product der Destillation des Kümmelöls mit einer verdünnten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron zu waschen, um das Cuminol zu lösen, dann mit einer Lösung von wässerigem Kali zu schütteln und damit zu destilliren (Bertagnini. Kraut).

Noad erhielt aus 1 Pfd. *Oleum cumini* ungefähr 7 Unzen Cymol.

Wie aus dem Kümmelöl lässt es sich aus dem Oel des Samens von *Cicuta virosa* erhalten, durch Abscheidung des Cuminols mit saurem Natronsulfit und Destilliren des durch Auspressen erhaltenen öligen Rückstandes (Trapp).

Aus Camphor lässt sich das Cymol durch wiederholte Destillation desselben über wasserfreier Phosphorsäure darstellen. Zweckmässiger wendet man Chlorzink an und verfährt in der Art, dass man in einer hinreichend geräumigen Retorte etwas Chlorzink bis zum Weichwerden erhitzt und dann Camphor in kleinen Portionen einträgt; die Masse bläht sich wenig auf und schwärzt sich, während ein camphorhaltendes Destillat übergeht, das durch wiederholte Destillation über Chlorzink gereinigt wird. Dieses Verfahren ist ganz vortheilhaft, indem die

---

[1]) Petersb. Acad. Bull. T. XVI, p. 296; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 386. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIX, p. 156; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 119. — [3]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. VIII, p. 289; Chem. Centralbl. 1856, S. 593. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 368; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 342. — [5]) S. bei Cuminalkohol. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 162; Chem. Soc. Qnart. Journ. T. I, p. 244. — [7]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXV, p. 37. — [8]) Ebendas. [3.] T. XVI, p. 334. — [9]) Lond. R. Soc. Proc. Vol. X, p. 516; Jahresber. 1860, S. 495. — [10]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 281; Phil. Magaz. T. XXXII, p. 15.

Operation sehr regelmässig geht und mit wenig Chlorzink reichlich Cymol erhalten wird (Gerhardt). Das Cymol bildet sich hier aus dem Camphor unter Verlust von Wasser:

$$\underbrace{C_{20}H_{16}O_2}_{\text{Camphor}} = \underbrace{C_{20}H_{14}}_{\text{Cymol}} + 2\,HO.$$

Man kann auch das Römisch-Kümmelöl mit weingeistiger Kalilösung kochen, bis alles Cuminol zuerst in Cuminsäure und Cuminalkohol, und letzterer durch fortgesetzte Einwirkung in Cuminsäure und Cymol zerlegt ist (s. S. 247). Man versetzt mit Wasser und destillirt, wobei unreines Cymol übergeht, das durch neue Behandlung mit Kalilösung oder durch Erhitzen mit Kalihydrat gereinigt wird (Kraut).

Das leichtere, reichlicher das schwere in Wasser zu Boden sinkende Steinkohlentheeröl giebt bei der fractionirten Rectification zwischen 170⁰ und 180⁰C. hauptsächlich Cymol (Mansfield).

Bei der Rectification von Thymianöl destillirt zwischen 170⁰ bis 176⁰C. ein Oel über, aus welchem concentrirte Schwefelsäure Thymol unverändert löst, während Cymol dann unverändert obenauf schwimmt. Es wird abgeschieden, gewaschen und rectificirt (Lallemand).

Das Cymol ist eine farblose das Licht stark brechende Flüssigkeit, von angenehmen citronenartigem Geruch, das aus Camphor dargestellte Oel riecht mehr camphorartig (s. unten). Sein specif. Gewicht ist 0,857 bei 16⁰C. (Noad), 0,861 bei 14⁰C. (Gerhardt) und 0,8678 bei 12⁰C. und 0,8778 bei 0⁰C. Die Ausdehnung desselben berechnet sich (zwischen 0⁰ und 152⁰C.) nach der Formel:

$$V = 1 + 0{,}0009406\,t + 0{,}00000038085\,t^2 + 0{,}0000000048667\,t^3$$

(Kopp).

Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Es siedet bei 171,5⁰C. (Noad), bei 175⁰C. (Gerhardt und Cahours), bei 177,5⁰C. (Kopp); das specif. Gewicht des Dampfes ist 4,64 (Gerhardt und Cahours) was 4 Volumen entspricht. Es verbindet sich nicht mit saurem-schwefligsauren Alkali.

Cymol verändert sich in Berührung mit Luft nicht. Salpetersäure wirkt nach Concentration und Temperatur sehr verschieden darauf ein; mässig concentrirte Salpetersäure zersetzt es erst beim Kochen und verwandelt es zuerst in Toluylsäure dann in Nitrotoluylsäure. Concentrirte besonders rauchende Salpetersäure verwandelt das Cymol in der Kälte in Nitrocymol (s. S. 328); beim Kochen in Nitrotoluylsäure (Noad). Ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf Cymol; beim Erwärmen damit bildet sich Binitrocymol (s. S. 329).

Das Verhalten der Chromsäure gegen Cymol ist ganz verschieden angegeben; nach Noad sollte Chromsäure keine Einwirkung zeigen, nach Gerhardt und Cahours soll beim Erhitzen mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure unter lebhafter Einwirkung sich ein Oel bilden, das durch Aetzkali nicht verändert wird; nach Hofmann bildet sich eine krystallisirbare Säure, die Insolinsäure (s. S. 331).

Braunstein und Schwefelsäure verändern das Cymol nicht.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein, in der Wärme wird das Cymol gelöst, scheidet sich aber durch Zusatz von Wasser wieder ab; das so gereinigte Cymol hat nicht mehr den citronartigen, sondern einen mehr camphorartigen Geruch (s. oben).

Rauchende Schwefelsäure löst das Cymol schon in der Kälte und bildet Sulfocymolsäure, ohne Entwickelung von schwefliger Säure, diese Säure enthält die Elemente des Cymols und der wasserfreien Schwefelsäure, $C_{20}H_{14}S_2O_6$ (s. unten S. 329). Gerhardt und Cahours glauben einmal unter nicht näher ermittelten Umständen das Barytsalz einer anderen von 2 At. Cymol, $C_{40}H_{28}$, abstammenden Säure, $C_{40}H_{28}S_2O_6$, erhalten zu haben; nur das Barytsalz dieser Säure wurde untersucht, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $BaO . C_{40}H_{27}S_2O_5$; es bildet undeutlich krystallinische Massen, die sich in Alkohol und Wasser weit leichter lösen als das Barytsalz der Sulfocymolsäure.

Das Cymol absorbirt die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, dabei färbt es sich zuerst roth, dann schwarz und wird dickflüssig, mit Wasser gemischt bildet es eine dunkelgefärbte Lösung von Sulfocymolsäure. Die Bildung von einem dem Sulfobenzid homologen Sulfocymid konnte hierbei nicht beobachtet werden (Sieveking[1]).

Uebermangansäure zersetzt das Cymol leicht unter Abscheidung von Manganhyperoxyd; was aus dem Cymol wird, ist nicht ermittelt.

Trockenes Chlorgas zersetzt das Cymol; wird es in einem Strom von Chlorgas wiederholt destillirt, so entwickelt sich Salzsäure und zwischen 170° und 230° C. destillirt ein Oel über, welches 10,7 Proc. Chlor enthält (Sieveking[2]). Nach Gerhardt und Cahours bildet sich bei Einwirkung von Chlor oder Brom neben Chlor- oder Bromwasserstoff ein chlor- oder bromhaltendes Oel, das sich beim Destilliren zersetzt.

Wird Wasser und Cymol mit Brom versetzt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, und das Product mit Sodalösung und Wasser gewaschen, so erhält man eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von Bromcymol oder Cymylbromür, $C_{20}H_{14}Br_2$, vielleicht $C_{20}H_{13}Br + HBr$; sie löst sich nicht in Wasser und schwierig in Weingeist; beim Aufbewahren färbt sie sich unter Entwickelung von Bromwasserstoff gelb, und lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung bildet sich ein bromfreies Oel, welches mit dem Cymol die grösste Aehnlichkeit hat, seine Zusammensetzung ist aber nicht ermittelt; Sieveking vermuthet, sie sei $C_{20}H_{12}$.

Leitet man Chlorgas in Wasser, auf dem Cymol schwimmt, so bildet sich, analog der Einwirkung von Brom, Chlorcymol oder Cymylchlorür, $C_{20}H_{14}Cl_2$ oder vielleicht $C_{20}H_{13}Cl . HCl$, eine Verbindung, die sich der Bromverbindung ganz ähnlich verhält. Rauchende Schwefelsäure zersetzt das Chlorür unter Entwickelung von Salzsäure, die rothbraune Masse, mit Wasser verdünnt, enthält Sulfocymylsäure (Sieveking).

Cymol nimmt Chlorwasserstoff nicht auf. Kalihydrat zeigt keine Einwirkung auf Cymol.

Abkömmlinge des Cymols.

Nitrocymol.

Nitrocymen, Cymylnitrür. Formel wahrscheinlich: $C_{20}H_{18}(NO_4)$. Von Barlow[3]) (1856) entdeckt. Noch nicht im reinen Zustande be-

---

[1]) Literatur s. bei Cymolschwefelsäure. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 261; Chem. Centralbl. 1858, S. 556. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 245.

kannt. Es bildet sich beim Mischen von starker Salpetersäure und Cymol in der Kälte; man bringt jede der Substanzen zuerst in eine Mischung von Eis und Kochsalz, um sie abzukühlen, und lässt dann das Cymol tropfenweise in die kalte Säure fliessen. Die Mischung wird zuerst braun; nach Zusatz von mehr Cymol grün und dickflüssig wie Sahne; sie wird dann in kaltes Wasser gegossen, wo sich rothbraunes Nitrocymol als ein schweres in Wasser zu Boden sinkendes Oel absetzt; durch Waschen mit kaltem Wasser und später mit ganz verdünnter Sodalösung wird es gereinigt.

Das so erhaltene aber noch unreine Nitrocymol, dessen Siedepunkt und Zusammensetzung daher nicht bestimmt werden konnte, ist eine röthlich braune durchscheinende ölige Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und sich nicht darin löst; bei der Destillation mit Wasser geht ein neutrales auf Wasser schwimmendes Oel über, wahrscheinlich Cymol ($_a$Cymol, nach Barlow), welches dem Nitrocymol noch beigemengt war.

Wird das Nitrocymol mit einem Gemenge von Eisenfeile und Essig behandelt, so findet Reduction statt; wird das Gemenge destillirt, so geht neben dem in Salzsäure löslichen Cymidin (s. Monocymylamin S. 333) ein in Salzsäure unlösliches Oel über, das wiederholt rectificirt ein Oel gab ($_a$Cymol, nach Barlow), das die Zusammensetzung wie Cymol, $C_{20}H_{14}$, und auch den Siedepunkt, 175° C. hat, aber sich darin unterscheidet, dass es, mit Salpetersäure behandelt, ein Nitrocymol giebt, welches leichter ist als Wasser, beim Behandeln mit Eisen und Essigsäure aber auch Cymidin giebt.

Weitere Untersuchungen haben die Eigenthümlichkeit der von Barlow als $_a$Cymol und $_a$Nitrocymol bezeichneten Körper festzustellen.

Binitrocymol.

Nitrocymylnitrür, Dinitrocymen, $C_{20}H_{12}(NO_4)_2$. Von Kraut[1]) (1854) entdeckt. Es bildet sich, wenn man Cymol vorsichtig in ein Gemenge von 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. rauchender Salpetersäure eintröpfelt, das Gemenge auf 50° C. erwärmt und einige Tage stehen lässt. Nach dem Vermischen mit Wasser scheidet sich ein braungefärbtes Oel ab, das nach längerem Stehen fest und krystallinisch wird, ein Gemenge von Binitrocymol mit fremden nicht krystallisirbaren Substanzen, die wohl durch weitergehende Einwirkung der Salpetersäure entstanden waren; das Gemenge wird in siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten der nicht zu concentrirten Lösung scheiden sich die fremden Körper aus; beim Verdunsten des Filtrats krystallisirt das Binitrocymol in farblosen schön irisirenden rhombischen Tafeln, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether sind; aus den gesättigten Lösungen scheiden sie sich ölförmig ab; sie schmelzen bei 54° C. und verpuffen beim Erhitzen unter Zurücklassung von schwer verbrennlicher Kohle.

Sulfocymolsäure.

Sulfocymylsäure, Cymenschwefelsäure, Camphogenschwefelsäure, Cymyldithionsäure (Kolbe), *Acide sulfocyménique*,

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 70.

Ac. sulphocamphique, *Ac. thymyl-sulfureux*. Empirische Formel: $C_{20}H_{14}S_2O_6$ $= HO . C_{20}H_{13} . S_2O_5$ (Kolbe); $HO . C_{20}H_{13}O . S_2O_4$. Diese Säure ist von Gerhardt und Cahours[1]) aus Cymol und fast gleichzeitig von Delalande[2]) aus Camphor erhalten, sie ist später von Sieveking[3]) untersucht. Sie bildet sich bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Cymol und vielleicht auch auf Chlorcymol (s. d. Art. S. 328). Zur Darstellung der Sulfocymolsäure löst man Cymol in etwas überschüssigem rauchenden Vitriolöl, wenn man hierbei Erhitzung vermeidet, so entwickelt sich keine schweflige Säure; man lässt die Lösung einige Zeit stehen und verdünnt dann die rothbraune Flüssigkeit mit Wasser, sättigt die Lösung mit kohlensaurem Blei, verdampft das Filtrat zur Krystallisation und zersetzt das reine Bleisalz mit Schwefelwasserstoff. Da die Lösung des Bleisalzes beim Verdunsten leicht zersetzt wird, so sättigt man die rohe Säure statt mit Bleioxydcarbonat besser mit kohlensaurem Baryt, lässt das Salz krystallisiren, zersetzt es dann mit Schwefelsäure, nimmt den Ueberschuss des letzteren mit etwas kohlensaurem Blei fort, fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und erhält so wässerige Cymolschwefelsäure, die beim Abdampfen kleine zerfliessliche Krystalle giebt. Rauchende Salpetersäure zersetzt diese Säure und bildet eine Nitrosäure.

Die sulfocymolsauren Salze sind alle in Wasser löslich.

Sulfocymolsaurer Baryt: $BaO . C_{20}H_{13}S_2O_5$. Dieses Salz krystallisirt in Verbindung mit wechselnden Mengen Krystallwasser, 2 HO, 3 HO oder 4 HO; die wasserhaltenden Salze zeigen einen schönen Perlmutterglanz, schmecken bitter, hintennach widrig süsslich, sie lösen sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; die wässerige Lösung lässt sich ohne Zersetzung kochen; das Krystallwasser geht nach Gerhardt und Cahours bei 100° C., nach Trapp bei 130° C., nach Sieveking erst bei 170° C. vollständig fort.

Sulfocymolsaures Bleioxyd, $PbO . C_{20}H_{13}S_2O_5 + 4 HO$, wird wie oben angegeben dargestellt, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 120° C. alles Krystallwasser verlieren. Das Salz löst sich in Wasser, die Lösung färbt sich beim Abdampfen und wird dann durch Schwefelwasserstoff nicht mehr entfärbt.

Sulfocymolsaurer Kalk, $CaO . C_{20}H_{13}S_2O_5 + 3 HO$, durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten, krystallisirt in feinen farblosen Blättchen, die sich leicht in Wasser oder Weingeist lösen; beim Trocknen ist bei 170° C. alles Wasser entwichen (Sieveking).

Sulfocymolsaures Kupferoxyd. Durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupfer erhalten, krystallisirt in hellgrünen seideglänzenden Blättchen, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind (Sieveking).

Sulfocymolsaures Natron, $NaO . C_{20}H_{13}S_2O_5 + 5 HO$, durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes dargestellt, krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln oder Blättchen, löst sich in Wasser und Weingeist, wird bei 170° C. getrocknet wasserfrei.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 106; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 101. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 368; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 342. — [3]) Dissertation über Cuminol und Cymen, Göttingen 1857; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 257; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 505.

Sulfocymolsaures Silberoxyd. Wird kohlensaures Silber in der wässerigen Säure gelöst, so färbt sich die Flüssigkeit beim Verdampfen im Vacuum und hinterlässt einen braunen Rückstand mit wenigen Krystallnadeln.

Insolinsäure.

Acide cumino-cymenique, von Persoz. Formel: $C_{18}H_8O_8 = 2HO$. $C_{18}H_6O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_6O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$. Zersetzungsproduct des Cymols durch Chromsäure, es entsteht in gleicher Weise durch Oxydation aus Cuminsäure und Cuminol. Die Bildung der Säure wurde zuerst von Persoz [1]) beobachtet, ihre Eigenschaften wurden von Hofmann [2]) genauer untersucht. Die Säure ist isomer mit der einbasischen Benzoglycolsäure.

Die Insolinsäure ist ein Glied der Reihe von zweibasischen Säuren, $C_nH_{n-10}O_8$, welche zu den einbasischen aromatischen Säuren, $C_nH_{n-8}O_4$, in derselben Beziehung stehen wie die Glieder der Oxalsäurereihe, $C_nH_{n-2}O_8$, zu der Reihe der einbasischen Fettsäure, $C_nH_nO_4$.

Zur Darstellung der Säure erhitzt man ein Gemenge von 1 Thl. Cymol, Cuminol, Cuminsäure oder Römisch-Kümmelöl mit einem Gemenge von 2 Thln. saurem chromsauren Kali, 8 Thln. Schwefelsäure und 12 Thln. Wasser in der Weise, dass alle Dämpfe condensirt zurückfliessen; man erhitzt so lange (etwa 12 Stunden), bis sich beim Erkalten kein Oel und keine Krystalle mehr ausscheiden, sondern nur pulverige Insolinsäure und halbgeschmolzenes insolinsaures Chromoxyd:

$$\underbrace{C_{20}H_{14}}_{\text{Cymol}} + 18O = \underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Insolinsäure}} + C_2O_4 + 6HO$$

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_2}_{\text{Cuminol}} + 14O = C_{18}H_8O_8 + C_2O_4 + 4HO.$$

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_4}_{\text{Cuminsäure}} + 12O = C_{18}H_8O_8 + C_2O_4 + 4HO$$

Der Rückstand wird abfiltrirt, mit Wasser abgewaschen und mit Ammoniak gekocht, wo sich insolinsaures Ammoniak löst, das man abfiltrirt, worauf das Filtrat, mit Salzsäure übersättigt, pulverige Insolinsäure abscheidet, die man zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist auskocht, um sie rein zu erhalten.

Die Insolinsäure ist ein weisses aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver; sie ist geruch- und geschmacklos, schwerer als Wasser, sie löst sich kaum in kaltem Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung, die deutlich sauer ist, scheidet die Säure sich beim Erkalten als undeutlich krystallinisches Pulver ab. Der Schmelzpunkt und Siedpunkt liegen sehr hoch und nahe bei einander; bei der trockenen Destillation dieser Säure sublimirt ein Theil derselben unzersetzt, ein Theil zerlegt sich unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Benzoësäure, Benzol und Kohlensäure.

Wird ein Gemenge von Insolinsäure mit Bimssteinpulver über

---

[1]) Compt. rend. T. XIII, p. 433; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXV, S. 59.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 197; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 279.

freiem Feuer rasch erhitzt, so bildet sich ein Sublimat von Benzoësäure und unzersetzter Insolinsäure.

Die Insolinsäure löst sich unverändert in kalter und kochender Schwefelsäure; Wasser scheidet sie wieder ab; auch durch Kochen mit Salpetersäure oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt; mit Aetzbaryt destillirt giebt sie Benzol unter Zurücklassung von kohlensaurem Baryt und Kohle.

Die Insolinsäure ist eine zweibasische Säure, sie bildet neutrale, $2RO . C_{18}H_6O_6$, und saure Salze, $RO . HO . C_{18}H_6O_6$; sie neutralisirt die Alkalien vollständig, und zersetzt leicht die kohlensauren Salze. Die insolinsauren Alkalien sind in Wasser löslich; ihre Lösungen werden durch die Salze der Erdalkalien, der Erden und Metalloxyde gefällt.

Insolinsaures Aethyloxyd. Wird in Alkohol vertheilte Insolinsäure mit Chlorwasserstoffgas behandelt, so bildet sich ein neutrales Aethylsalz und eine saure Verbindung, Aethersäure, die sich von der vorigen durch Kali trennen lässt.

Insolinsaurer Baryt, $2BaO . C_{18}H_6O_6$, wird durch Fällen von insolinsaurem Ammoniak und Chlorbarium in concentrirten Lösungen als ein etwas krystallinischer Niederschlag erhalten.

Insolinsaures Kali, neutrales, $2KO . C_{18}H_6O_6$, scheidet sich aus der Lösung von Insolinsäure in starker Kalilauge auf Zusatz von starkem Weingeist als krystallinisches, nach dem Trocknen seideglänzendes Pulver ab.

Insolinsaures Kali, saures, $KO . HO . C_{18}H_6O_6$, bildet sich beim Kochen des neutralen Salzes mit Wasser und freier Insolinsäure, beim Erkalten scheidet es sich in Krystallschüppchen ab.

Insolinsaurer Kalk, $2CaO . C_{18}H_6O_6 + 6HO$. Wird durch Fällen aus concentrirten Lösungen dargestellt wie das Barytsalz, dem es auch in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Bei 100° C. getrocknet enthält es noch 6 Aeq. Wasser, die erst bei 120° bis 130° C. entweichen.

Insolinsaures Kupferoxyd, basisches, $2CuO . C_{18}H_6O_6 + CuO . HO$, bildet ein hellblaues Pulver, welches beim Fällen von insolinsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd niederfällt.

Insolinsaures Natron-Kali, $NaO . KO . C_{18}H_6O_6$, wird aus der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung des sauren Kalisalzes durch Fällen mit Alkohol erhalten; durch Krystallisation lässt sich die Verbindung nicht darstellen.

Insolinsaures Silberoxyd, $2AgO . C_{18}H_6O_6$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als ein weisser käsiger Niederschlag erhalten, der bei Lichtabschluss auszuwaschen ist. *Fe.*

Cymophan, syn. Chrysoberyll.

Cymyl ist das Radikal $C_{20}H_{13}$ des Cymols und Cuminalkohols.

Cymylamin, Cumicylamin, Cuminamin. Verbindungen, welche dem Typus Ammoniak entsprechen, in dem 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch Cymyl oder Cumicyl, $C_{20}H_{13}$, ersetzt ist, das ist der Kohlenwasserstoff, welcher im Cuminalkohol enthalten ist. Von diesen Aminen sind drei bekannt, das Monocymylamin, das Dicymylamin

und das Tricymylamin, welche sich zum Cuminalkohol verhalten wie die Aethylamine zum Aethylalkohol. Die drei Cymylamine bilden sich bei Einwirkung von Ammoniak auf Cymylchlorür; nach Rossi [1]) mischt man dieses Chlorür, welches durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Cuminalkohol erhalten wird, mit concentrirtem alkoholischen Ammoniak und erhitzt das Gemenge in einer zugeschmolzenen Glasröhre zuletzt im Wasserbade; nach beendigter Einwirkung lässt man erkalten, wobei sich Salmiak abscheidet, während sich auch einige Oeltropfen von Tricymylamin zeigen; man filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne und wäscht den Rückstand mit Aether, wobei die Chlorwasserstoffverbindungen von Mono- und Dicymylamin ungelöst zurückbleiben, während der Aether Tricymylamin enthält, das beim Verdampfen des Lösungsmittels als eine ölige Flüssigkeit zurückbleibt, die beim Anstossen krystallisirt; durch Auspressen zwischen Papier wird die Base rein erhalten.

Um die Chlorwasserstoffsalze der anderen beiden Basen zu trennen, löst man sie in kochendem Wasser, beim Erkalten scheidet sich das Salz des Dicymylamins aus, während die kalte Lösung beim Abdampfen Chlorwasserstoff-Monocymylamin zurücklässt.

Monocymylamin.

Cymidin von Barlow, *Cuminamine primaire* von Rossi. Eine organische dem Anilin homologe Base, von Barlow [2]) (1854) dargestellt und vollständig untersucht. Formel: $C_{20}H_{15}N_2 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H_2\end{matrix}\right\} N$.
Sie ist isomer mit Diäthylanilin. Sie bildet sich bei Reduction von Nitrocymol ($C_{20}H_{13}NO_4$) (Barlow), sowie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Cymylchlorür (Rossi). Zur Darstellung der Base mischt man Nitrocymol mit Eisen und Essigsäure, erwärmt allmälig und destillirt; das Destillat wird mit wässeriger Salzsäure versetzt, wobei sich das Cymidin löst, während sich $_a$Cymol abscheidet; man versetzt die wässerige Lösung mit der nöthigen Menge Natron, zieht das Gemenge mit Aether aus und verdampft die ätherische Lösung in einer Retorte, wo ein braunes Oel zurückbleibt, das man in einem Strom von Wasserstoffgas destillirt.

Das Cymidin ist flüssig, gelblich (farblos nach Rossi), geruchlos, leichter als Wasser, etwas löslich darin, leicht löslich in Alkohol oder Aether; es siedet bei ungefähr 250° C.; nach Rossi ist es bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, es zeigen sich beim Annähern eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes dichte Nebel, es fängt bei 280° C. an zu sieden, zersetzt sich aber zum Theil dabei.

Das Cymidin wird durch Brom zersetzt, Jod zeigt keine merkbare Einwirkung; mit Chlorcyan giebt es ein Product, dessen wässerige Lösung durch Natronlauge gefällt wird. Mit Chlorbenzoyl bildet das Cymidin ein krystallinisches Product, vielleicht Benzoyl-Cymidid.

---

[1]) Compt. rend. T. LI, p. 570; Rossi nennt die Verbindungen *cuminamine primaire*, *secondaire* und *tertiaire*, Namen, die unpassend sind, da Cuminamid (s. S. 247) das dem cuminsauren Ammoniak entsprechende Amid, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$, ist. Rossi scheint auch übersehen zu haben, dass Barlow schon 1854 das Cymidin oder Monocymylamin darstellte. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 248; Chem. Gaz. Nr. 308, p. 318; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 341, Bd. LXVIII, S. 439.

Salpetersäure wirkt heftig auf Cymidin ein, Natron scheidet aus der Lösung eine halbfeste Masse ab.

Das Cymidin reagirt nicht alkalisch, giebt aber doch mit den Säuren Salze (Barlow); nach Rossi reagirt es deutlich alkalisch.

Chlorwasserstoff-Cymidin: $C_{20}H_{15}N.HCl$. Beim Vermischen von Cymidin mit concentrirter Salzsäure scheidet sich das Salz als ein Oel ab, das beim Schütteln oder Abdampfen krystallisirt; nach Rossi krystallisirt es in perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen. Das Salz ist leicht löslich, es färbt die Haut roth und wie die Anilinsalze das Fichtenholz gelb, es zeigt aber keine Färbung mit Chlorkalk. Es bildet mit Goldchlorid ein krystallinisches in Wasser wenig lösliches Doppelsalz.

Wird die wässerige Lösung von salpetersaurem Cymidin mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich Chlorwasserstoff-Cymidin-Platinchlorid, $C_{20}H_{15}N.HCl + PtCl_2$, als gelber Niederschlag ab, der sich aber wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, leichter in Alkohol, am leichtesten in Aether löst.

Oxalsaures Cymidin und schwefelsaures Cymidin sind weisse krystallisirbare in Wasser lösliche Salze.

Dicymylamin.

Cuminamine secondaire. Von Rossi dargestellt. Formel: $C_{40}H_{27}N = \left.\begin{matrix}(C_{20}H_{13})_2\\H\end{matrix}\right\} N$. Die wie oben angegeben dargestellte Chlorwasserstoffverbindung wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und dann mit Aether geschüttelt; beim Verdampfen des Aethers bleibt die Base als eine farblose ölige Flüssigkeit zurück, die in einer Kältemischung dickflüssiger aber nicht fest wird; sie löst sich in Alkohol oder Aether, aber nicht in Wasser, bei 300° C. fängt sie an unter Zersetzung zu sieden. Das chlorwasserstoffsaure Dicymylamin krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln, die sich sehr wenig in kaltem etwas leichter in heissem Wasser lösen, in Alkohol sehr löslich sind. Aus der siedenden wässerigen Lösung des Salzes scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid das Doppelsalz als ein braunes Oel ab, das beim Erkalten zu einer harzartigen Masse erstarrt; aus der alkoholischen Lösung derselben scheidet sich das Doppelsalz in kleinen rothen Nadeln ab.

Tricymylamin.

Cuminamine tertiaire, von Rossi dargestellt. Formel: $C_{60}H_{39}N$ oder $(C_{20}H_{13})_3N$. Die Base wird im freien Zustande in der oben angegebenen Weise erhalten. Sie krystallisirt in weissen glänzenden rhombischen Blättchen, die beinah rectangulär erscheinen. Die Base ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in kaltem, viel leichter in heissem Alkohol und in Aether; die Lösung ist kaum alkalisch. Die Base schmilzt bei 80° bis 88° C. zu einem farblosen Oel, das auch bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig bleibt und erst durch Anstossen krystallisirt.

Das chlorwasserstoffsaure Tricymylamin krystallisirt in weissen in Kreuzform gruppirten Nadeln, es ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. Es bildet mit Platinchlorid ein schwierig krystallisirendes Doppelsalz, dessen alkoholische Lösung es beim Ver-

dunsten als zähe beim langsamen Austrocknen erhärtende Masse zurücklässt. *Fe.*

Cymylbromür, Cymylchlorür, Cymylnitrür s. unter Cymol (S. 328).

Cymyldithionsäure, syn. Sulfocymolsäure, s. unter Cymol (S. 329).

Cymyloxydhydrat, syn. Cuminalkohol.

Cymylwasserstoff, syn. Cymol.

Cynapin. Ficinus glaubt in *Aethusa Cynapium* (Hundspetersilie) ein giftiges Alkaloid gefunden zu haben, das in rhombischen Prismen krystallisiren, alkalisch reagiren, sich in Wasser und Weingeist lösen, und mit Schwefelsäure ein krystallisirbares Salz bilden soll. Die Existenz eines solchen eigenthümlichen Körpers ist sehr problematisch[1]. *Fe.*

Cynen nennt Völckel einen Kohlenwasserstoff, den er durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Wurmsamenöl (*Oleum Cynae*) erhielt (s. unter Wurmsamenöl).

Cynodin[2] ist ein in den Wurzeln von *Cynodon Dactylon* (*Panicum D.*) enthaltener Körper genannt, der dem Asparagin sehr ähnlich, aber, nach Semmola, nicht damit identisch ist. Er ist in den Wurzeln wie im Halme enthalten und krystallisirt aus der wässerigen Abkochung in sechsseitigen zugespitzten Prismen, zuweilen in geraden rhombischen Säulen, die nach dem Reinigen farblos sind, sie lösen sich wenig in kaltem, in 4 Thln. heissem Wasser, in Alkohol sind sie unlöslich; beim Erhitzen bildet sich brenzliches Oel, während zugleich kohlensaures Ammoniak sublimirt. Die wässerige Lösung reagirt sauer (?), das Cynodin verhält sich aber sonst ganz indifferent. *Fe.*

Cynosurus, *C. cristatus*, ein Gras, enthält im blühenden Zustande frisch 2,38, getrocknet 6,38 Asche; diese enthält in 100 Thln.: 25,0 Kali, 10,1 Kalk, 2,4 Magnesia, 0,1 Eisenoxyd, 3,2 Schwefelsäure, 40,1 Kieselerde, 7,2 Phosphorsäure, 11,6 Chlorkalium (Way und Ogston).

Cyperus, *C. esculentus.* Die Wurzelknollen dieses in Sicilien, Egypten u. s. w. einheimischen Riedgrases, die Erdmandel, welche von den Arabern cultivirt und als Nahrungsmittel benutzt wird, enthält, nach Semmola[3], in 100: 22 Stärkmehl, 4 Inulin, 1 krystallisirbaren Zucker; nach Munoz y Luna[4], 29 Stärkmehl, 14 Rohrzucker, 7 Gummi und Salze, 28 fettes Oel, dem Süssmandelöl ähnlich. Das Oel hat, nach Landerer[5], ein specif. Gewicht von 0,94, ist dem Sesamöl gleich, leicht verseifbar. *Fe.*

Cyprin, syn. Vesuvian.

---

[1] Magaz. f. Pharm. Bd. XX, S. 357. — [2] Berzelius' Jahresber. Bd. XXIV, S. 535. — [3] Journ. de chim. et méd. (1835) T. XI, p. 256; Buchn. Repert. Bd. LX, S. 212. — [4] Journ. de pharm. [3.] T. XIX, p. 336; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 370. — [5] Buchn. N. Repert. (1854) Bd. IV, S. 20.

Cypripedin. Unter diesem Namen wird in Nord-Amerika ein aus *Cypripedium pubescens* dargestelltes braunes Pulver als Arzneimittel benutzt[1]).

Cysticoxyd, syn. **Cystin.**

Cystin[2]), Cysticoxyd, Blasenoxyd, Bestandtheil einer seltenen Art von Harnsteinen von Wollaston 1810 entdeckt, seither aber auch in Nierensteinen, Harnsedimenten (Golding Bird, Toel), im Harn aufgelöst, in den Nieren des Rindes (Cloëtta) und in der Leber eines an Typhus verstorbenen Säufers (Scherer) nachgewiesen.

Nach Thaulow ist die Formel $C_6H_6NS_2O_4$, von anderen Chemikern wird sie verdoppelt. Der beträchtliche Schwefelgehalt, 26 Proc., wurde zuerst von Baudrimont entdeckt, nachdem ihn Prout und die früheren Chemiker übersehen hatten.

Das reine Cystin stellt man dar, indem man Cystinharnsteine in kaustischem Kali auflöst und die filtrirte Auflösung kochendheiss mit überschüssiger Essigsäure vermischt; beim langsamen Erkalten scheidet sich das Cystin in farblosen durchsichtigen sechsseitigen Blättern aus. Auch kann man den Cystinstein in Aetzammoniak lösen, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wo es dann in dickeren und regelmässigeren Krystallen erhalten wird.

Das Cystin bildet durchsichtige farblose sechsseitige Tafeln, die unter dem Mikroskop besonders deutlich hervortreten[3]); es ist geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich jedoch in Mineralsäuren und Oxalsäure. Mit diesen Säuren bildet es salzartige leicht zersetzbare Verbindungen; von Essigsäure, Weinsäure und anderen Pflanzensäuren wird es dagegen nicht gelöst. Von fixen ätzenden und kohlensauren Alkalien, so wie von Aetzammoniak wird es leicht aufgelöst, nicht aber von kohlensaurem Ammoniak. Aus seinen sauren Auflösungen wird es am besten durch kohlensaures Ammoniak und aus alkalischen durch Essigsäure gefällt. Wird Cystin in Kalilauge aufgelöst und mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali gekocht, oder versetzt man die kalische Lösung mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung, so dass das Bleioxyd aufgelöst bleibt, und erhitzt zum Kochen, so färbt sich die Flüssigkeit durch die Bildung von Schwefelblei schwarz, indem sich gleichzeitig Ammoniak und Oxal-

---

[1]) Buchn. N. Repert. Bd. VI, S. 189.

[2]) Wollaston, Schweigger's Journ. Bd. IV, S. 193. — Prout, ebendas. Bd. XXXVIII, S. 193. — Lassaigne, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXIII, p. 328; Schweigger's Journ. Bd. XL, S. 280. — Baudrimont et Malaguti, Journ. de pharm. T. XXIV, p. 633. — Thaulow, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 197. — Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 255. — Walchner, Schweigg. Journ. Bd. XLVII, S. 106. — Buchner, Repertor. f. d. Pharm. Bd. XXI, S. 113. — Dranty, Journ. de chim. et de méd. 1837, p. 230. — O. Henry, Journ. de pharm. T. XXIII, p. 71. — Bley, Archiv d. Pharm. [2.] Bd. II, S. 165. Taylor, London and Edinb. phil. mag. 1838, April. — Civiale, Journ de chim. méd. 1838, p. 355. Aout. — Golding Bird, Harnsedimente, Deutsch Wien 1844, S. 61. — Toel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 247; Jahresber. f. Chem. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 741. — Cloëtta, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 289; Jahresber. f. Chem. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 708. — Scherer, N. Jahrb. f. Pharm. Bd. VII, S. 306. — Schlossberger, ebendas. Bd. VIII, S. 4. — [3]) Vergl. Funke's Atlas d. phys. Chem. I. Aufl. Taf. V, Fig. 6 und Robin et Verdeil Atlas Pl. XXXIII.

säure bilden, eine Reaction, zur Entdeckung des Cystins in Blasensteinen benutzt werden kann (Liebig). Mit Alkalien gekocht, entwickelt das Cystin Ammoniak und ein leicht entzündliches mit blauer Farbe brennbares Gas; kochende Salpetersäure zerstört es, die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt das Cystin nicht, entzündet sich und verbrennt mit blaugrüner Farbe unter Entwickelung eines scharf sauren der Blausäure ähnlichen, übrigens aber sehr charakteristischen Geruchs. Bei der trockenen Destillation giebt es ein stinkendes Oel, Ammoniak und eine poröse Kohle.

Ueber die Bedingungen, unter denen sich dieser, durch seinen hohen Schwefelgehalt so merkwürdige Körper bildet, weiss man nichts. Er enthält in 4 Aeq. die Elemente von 1 Aeq. Harnsäure, 1 Aeq. Benzoësäure, 8 Aeq. Schwefelwasserstoff und 7 Aeq. Wasser (Liebig). Das seltene Vorkommen desselben hat bisher ein eingehenderes chemisches Studium namentlich auch seiner Zersetzungsproducte verhindert, und dadurch sind die wichtigsten Anhaltspunkte für die Deutung der Bildung und Abstammung dieses Körpers entzogen. Nur so viel können wir darüber sagen, dass das Cystin nur von stickstoff- und schwefelhaltigen Gewebsbestandtheilen herstammen kann, und dass es, wofür die Seltenheit seines Vorkommens spricht, unter normalen Bedindungen entweder gar nicht gebildet oder alsbald weiter verändert zu werden scheint. Sein Vorkommen im Harn, stets nur unter eigenthümlichen pathologischen Verhältnissen beobachtet, könnte als ein Anhaltspunkt für die Annahme gelten, dass es als ein Product eines abnormen Stoffwechsels betrachtet werden müsse, während anderseits sein Vorkommen in drüsigen Organen dafür zu sprechen scheint, dass es ein Durchgangspunkt des Stoffwechsels sei, welcher unter normalen Bedingungen weiter umgesetzt, unter gewissen abnormen aber als solcher ausgeschieden werde. Besonders wichtig wäre es, zu erfahren, ob das Cystin in einer näheren chemischen Beziehung zu dem ebenfalls schwefelreichen Taurin stehe. *(Wr.) G.-B.*

Cystinoïd-Tuberkeln s. Xantho-Cystin.

Cytisin. Ein Bitterstoff aus den Samen von *Cytisus Laburnum* L., von Chevallier und Lassaigne[1]) (1818) dargestellt; er ist nach Peschier[2]) identisch mit dem Cathartin der Sennesblätter (s. Bd. VII, S. 836); jedoch sind beide zu unvollständig untersucht, um das mit Sicherheit entscheiden zu können. Das alkoholische Extract der Samen soll mit Wasser behandelt, die Lösung mit Bleizucker gefällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff ausgefällt werden. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen eine gelblichgrüne extractähnliche, in Wasser oder Weingeist lösliche Masse, die durch Bleiessig oder Silbersalz gefällt wird; sie verursacht Schwindel, Krämpfe und Erbrechen. *Fe.*

---

[1]) Journ. de pharm. (1818) T. IV, p. 340; (1821) T. VII, p. 235. — [2]) Journ. de chim. et méd. (1830) T. VI, p. 65.

D.

Dachschiefer s. Thonschiefer.

Dachsfett. Das Fett des Dachses riecht wie Gänsefett, ist gelblich weiss, weich, bei 30° C. flüssig (Joss[1]).

Dachstein, syn. **Brandschiefer** s. Bd. II, 2, S. 336.

Dactylis. Way und Ogston untersuchten die *D. glomerata* L. und fanden in der Blüthe (*a*) im frischen Zustande 1,59, im trockenen Zustande 5,31 Proc. Asche; ebenso bei dem Grase mit reifem Samen (*b*) 2,61 oder 5,61 Proc. Asche. Diese enthielt in 100:

	a	*b*		*a*	*b*
Kali	29,5	33,0	Kieselerde	26,6	32,2
Kalk	5,8	8,1	Kohlensäure	2,1	2,9
Magnesia	2,2	3,5	Phosphorsäure	8,6	6,4
Eisenoxyd	0,6	0,2	Chlorkalium	17,8	4,9
Schwefelsäure	3,5	4,0	Chlornatrium	4,7	0,6

Die gereinigten Wurzelfasern von *D. glomerata* L. gaben 24 Proc. Trockensubstanz, diese enthielt 9,4 Proc. Asche, wovon 3,9 Kieselerde (41,9 Proc. der Asche) (Schulze[2]).

Dadyl nennen Blanchet und Sell das aus krystallisirtem Chlorwasserstoff-Terpentinöl erhaltene Camphen (s. unter Terpentinöl).

Daedalea quercina. Der bei 100° C. getrocknete Schwamm enthielt 3,2 Proc. Stickstoff und hinterliess 3,1 Proc. Asche (Schlossberger und Döpping).

Dagged s. **Birkentheer** Bd. II, 1, S. 1104.

Daguerreotyp s. **Lichtbilder.**

Dahlia. Die Knollen der *Georgina purpurea* L. enthalten 10 Proc. Inulin (daher Dahlin genannt), dann citronsaures und äpfelsaures Salz, namentlich Kalksalz, und fettes und ätherisches Oel; das letztere ist gelb, schmeckt süsslich, hintennach scharf, ist leichter als Wasser, wird an der Luft braun, verharzt mit der Zeit und setzt eine krystallinische Substanz (Benzoësäure?) ab (Payen[3]).

Das rothe Pigment der Blumenblätter, welches durch Alkalien grün wird, ist nicht näher untersucht.

Dalanouit, Delanowit, nach Hauer's Analyse[4]) 50,55 Proc. Kieselsäure, 19,15 Proc. Thonerde, 4,4 Proc. Manganoxydul, 0,63 Proc. Kalk, 24,05 Proc. Wasser enthaltend, ein dem Halloysit verwandtes Mineral von Michac in Frankreich. Dasselbe ist amorph, dicht, im

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. I, S. 34. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 180. — [3]) Journ. de pharm. (1823) T. X, p. 239. — [4]) Kenngott's Uebers. 1853, S. 53.

Bruche erdig bis splittrig, röthlichweiss bis roth, matt bis schwach wachsartig glänzend, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, milde, hat die Härte = 1,0 bis 1,5, hängt ziemlich stark an der Zunge und wird im Wasser etwas plastisch. Vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar. Bei 100° C. verliert es 14,0 Proc. Wasser, stärker erhitzt wird es grau. In Schwefelsäure wird es zersetzt. *K.*

Dalarnit wurde von Breithaupt der Arsenkies von Dalarne in Schweden genannt.

Dalleiochin, Thalleiochin, s. unter Chinin Bd. II, 2, S. 1019.

Damalursäure (von δάμαλις, junge Kuh, und οὖρον, Harn). Eine flüchtige Säure, von Städeler im Harn der Kuh entdeckt, die wahrscheinlich auch im Menschen- und Pferdeharn enthalten ist, vielleicht fertig gebildet. Formel: $C_{14}H_{12}O_4$ oder $HO . C_{14}H_{11}O_3$. Die Säure wird durch Destillation von mit Säure versetztem Kuhharn erhalten, das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt und nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure destillirt; das Destillat wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Salz durch Umkrystallisiren fractionirt. Man erhält hier hauptsächlich damalursauren Baryt, $BaO . C_{14}H_{11}O_3$, der nicht schmelzbar ist. Die davon abgeschiedene Säure riecht der Valeriansäure etwas ähnlich, sie ist schwerer als Wasser und giebt mit basisch-essigsaurem Blei einen weissen krystallinischen Niederschlag (Städeler[1]). *Fe.*

Damascener Stahl, Damasciren, Damast s. uner Stahl bei Eisen.

Dammaran. Der indifferente Bestandtheil des australischen Dammarharzes (s. d. Art.)

Dammarharz, australisches oder neuseeländisches, *Cowdie-gum*, *Cowdie-pine resin* der Engländer, soll von *Dammara australis* L. abstammen; es kommt seltener in den Handel als der ostindische Dammar, erscheint in grossen unregelmässigen gelblichen Stücken. Dieses Harz löst sich nur theilweise in schwachem Weingeist, dagegen vollständig in absolutem Alkohol, in Aether, Terpentinöl und Schwefelsäurehydrat. Das Harz ist leicht schmelzbar.

Das neuseeländische Dammarharz ist von R. D. Thomson[2]) untersucht; es ist ein Gemenge. Das ganze Harz bei 100° C. getrocknet entspricht der Zusammensetzung $C_{40}H_{32}O_6$; das bei 165° C. getrocknete Harz scheint eine sehr geringe Veränderung erlitten zu haben; es gab etwas mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff, Thomson[3]) berechnet danach $C_{40}H_{31}O_6$; diese Formeln geben aber begreiflich nur die procentische Zusammensetzung an.

Wird das Harz mit schwächerem Weingeist gekocht, so löst sich Dammarsäure, $C_{40}H_{30}O_7$ (passt besser zu den Resultaten als

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 27. — [2]) Lond. and Edinb. Phil. Magaz. 1843 Aug. p. 81; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 351. — [3]) Thomson nimmt auch für das ungeschmolzene Harz $C_{40}H_{31}O_6$ an; diese Formel passt hier aber weniger gut.

$C_{40}H_{31}O_7$); es scheidet sich beim längeren Stehen der Lösung in Krystallkörnern ab; es löst sich nicht in Wasser, leicht in wässerigem Alkohol, die Lösung reagirt sauer, es löst sich in wässerigem Kali und Ammoniak; das Silbersalz ist: $AgO . C_{40}H_{30}O_7$.

Beim Behandeln des Dammarharzes mit schwachem Alkohol bleibt ein weisses Harz, Dammaran, $C_{40}H_{31}O_6$; es ist unlöslich in schwachem, löslich in absolutem Alkohol und in Terpentinöl. Dieser Körper ist nicht sauer; er absorbirt in der Wärme leicht Sauerstoff; in drei bis vier Tagen stieg der Gehalt daran von 15 auf 20 Proc.

Durch vorsichtiges Erhitzen wird aus dem Dammarharz ein bernsteingelbes flüchtiges Oel, Dammarol genannt, erhalten; Thomson giebt ihm die Formel $C_{40}H_{28}O_3$; die Resultate (82,2 Kohlenstoff und 11,1 Wasserstoff) passen nicht zu dieser Formel (welche 82,2 Kohlenstoff und 9,6 Wasserstoff verlangt).

Mit dem sechsfachen Kalk gemengt, und destillirt wird ein gelbes Oel, $C_{38}H_{30}O$, erhalten, von Thomson Dammaron genannt; es ist leichter als Wasser. *Fe.*

Dammarharz, ostindisches, *Dammar-Puti* (d. i. Katzenaugenharz, so genannt wegen seines Glanzes). Dieses gewöhnlichere Dammarharz, welches hauptsächlich von Singapore in den Handel kommt, soll von *Pinus Dammara* Lamb., oder *Dammara alba* (*D. orientalis* Rumph. oder *Agathis lorantifolia* Salisb. stammen, einer in Ostindien und auf den Molukken einheimischen Conifere. Das Harz fliesst aus den in der Nähe der Wurzel befindlichen Auswüchsen des Stammes. Es bildet erbsen- bis hühnereigrosse farblose oder gelbliche mehr oder weniger durchsichtige Stücke von 1,04 bis 1,09 specif. Gewicht, zeigt einen harzartigen Geruch und hat einen muscheligen Bruch; es schmilzt, nach Brandes, bei 150° C., nach Dulk fängt es schon bei 73° C. an zu fliessen. Das Harz löst sich unvollständig in absolutem Alkohol (etwa $^4/_5$) wie in Aether (etwa $^9/_{10}$); in wässerigem Weingeist um so weniger, je schwächer er ist; es löst sich vollständiger in ätherischen und fetten Oelen. Wässerige Säuren lösen es nicht, concentrirte Schwefelsäure löst es dagegen schon in der Kälte vollständig; die je nach der Menge des Harzes gelbe oder rothe Lösung giebt in Wasser getröpfelt einen Niederschlag von weissem, wie es scheint unverändertem Harz. Beim Erhitzen zersetzt die Schwefelsäure das Dammarharz unter Entwickelung von schwefliger Säure. Auch Salpetersäure zersetzt es beim Erhitzen. Wird es in Wasser vertheilt mit Chlorgas behandelt, so nimmt es 26 Proc. davon auf.

Kali und Ammoniak sind auch in der Wärme fast ohne Wirkung auf Dammarharz; beim Erhitzen mit Natron-Kalk entwickelt sich Wasserstoff und Kohlenwasserstoff, und wenn nicht über 320° C. erhitzt wurde, so findet sich ein harzartiger Körper im Rückstand.

Das Dammarharz enthält geringe Mengen (etwa 0,2 Proc.) Asche, etwas Gummi, drei verschiedene harzartige Körper. Das ganze Harz entspricht, nach Schrötter's [1]) und Dulk's [2]) Analysen, der Formel $C_{80}H_{64}O_5$ [3]), die aber keinen Werth hat, da es sich um ein Gemenge

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 37. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 16.

[3]) Schrötter hat die Formel $C_{16}H_{13}O$ aufgestellt; Dulk nimmt das Harz $= C_{135}H_{109}O_7$ an; und betrachtet $C_{45}H_{36}$ als das Radical. Da die meisten näher untersuchten Harze C_{40} enthalten, und die davon abgeleiteten Formeln einfacher sind,

handelt, welches an verschiedene Lösungsmittel verschiedene Bestandtheile abgiebt. Brandes [1]) trennte das Dammarharz in ein in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz, Alphaharz (etwa $^4/_5$, nach Lucanus oft weniger des Ganzen betragend), und ein erst in 1000 Thln. absolutem Alkohol und in 40 bis 50 Thln. Aether lösliches Betaharz oder Dammarin, das sich nicht in Alkalien löst.

Dulk trennt das Harz durch verschiedene Lösungsmittel in vier verschiedene Producte, darunter ist ein Kohlenwasserstoff Dammaryl, $C_{40}H_{32}$ ($C_{45}H_{36}$, Dulk), der vielleicht das ursprüngliche Pflanzensecret bildete, aus welchem dann durch Oxydation (und gleichzeitige Aufnahme von Wasser, nach Dulk) die verschiedenen Gemengtheile des Dammarharzes entstanden.

Wird Dammarharz mit schwächerem Weingeist behandelt, so enthält die erkaltete Flüssigkeit noch (etwa $^1/_3$ des Harzes) Dammarylsäurehydrat (a-Harz) gelöst; Formel: $C_{80}H_{64}O_7$ ($C_{45}H_{37}O_4$, Dulk). Beim Abdampfen wird es als weisses beim Reiben elektrisches Pulver erhalten; es ist leicht auch in schwachem Alkohol löslich; die Lösung reagirt sauer. Das Harz schmilzt bei 50° C. und oxydirt sich nicht an der Luft.

Dieses Harz verbindet sich mit Basen; es giebt mit den Erdalkalien und Metalloxyden unlösliche Verbindungen. Die Salze werden durch Auswaschen leicht zersetzt und zeigen daher keine einfache und constante Zusammensetzung; mit Kali wurden zwei Verbindungen erhalten, welche auf 1 Aeq. Kali 80 und 120 Aeq. Kohlenstoff (C_{90} und C_{135}, nach Dulk) enthielten; die erstere reagirt basisch, die letztere sauer.

Wird Dammarharz mit 80- bis 90grädigem Alkohol behandelt, so löst sich etwa $^3/_4$ der ganzen Harzmasse auf, ein Gemenge von Harz a und b.

Wird das mit schwachem Weingeist erschöpfte Dammarharz mit absolutem Alkohol behandelt, so löst sich Harz b, $C_{40}H_{32}O_3$ (wasserfreie Dammarylsäure, $C_{45}H_{36}O_3$, nach Dulk); beim Abdampfen bleibt es als ein weisses Pulver zurück, es löst sich vollständig in absolutem Alkohol, Aether, in ätherischen und fetten Oelen und in Schwefelsäurehydrat; die alkoholische Lösung reagirt stärker sauer als die von Harz a; es schmilzt bei 60° C. Gegen Basen verhält sich dieses Harz wie das vorige; die Salze sind, nach Dulk, identisch mit denen des vorigen Harzes; sie enthalten auf 1 Aeq. Metalloxyd C_{80}, C_{120} und C_{160} (C_{90}, C_{135} und C_{180}, nach Dulk).

Wird das mit Alkohol erschöpfte Dammarharz mit Aether behandelt, so löst sich (etwa $^1/_7$ des Dammarharzes) ein Kohlenwasserstoff, $C_{40}H_{32}$, Harz c oder Dammaryl ($C_{45}H_{36}$, nach Dulk); es wird durch Abdampfen als ein geruch- und geschmackloses Pulver erhalten, wird beim Reiben elektrisch, löst sich leicht in kaltem Aether, wird bei 145° C. weich, schmilzt aber erst bei 190° C. Es oxydirt sich leicht an der Luft und nimmt bald 3 bis 5 Proc. Sauerstoff auf (auf $C_{40}H_{32}$ entsprechend 1 oder 2 Aeq. O). Längere Zeit einer feuchten Luft bei 110° C. ausgesetzt, hat es die gleiche Zusammensetzung wie das rohe Harz, $C_{80}H_{64}O_5$.

---

und zu Dulk's Analysen so gut passen wie die von ihm angenommenen weniger einfachen, so nehmen wir im Obigen die von $C_{40}H_{32}$ derivirenden Formeln an.

[1]) Archiv d. Pharm. (1829) Bd. XXX, S. 1.

In Wasser vertheilt und mit Chlorgas behandelt, bildet der Kohlenwasserstoff ein Product, welches 34 Proc. Chlor enthält.

Nach dem Behandeln des Dammarharzes mit Alkohol und Aether bleibt (etwa 1/12) ein ungelöster Rückstand, Harz c, $C_{80}H_{64}O$ (Dammarylhalbhydrat = $C_{90}H_{72}O$, nach Dulk), als eine nach dem Trocknen grün glänzende spröde Masse, welche bei 215° C. schmilzt, sich in Säuren und Alkalien nicht löst, von Terpentinöl und Schwefelsäurehydrat aber gelöst wird.

Das Dammarharz wird vielfach zur Firnissbereitung [1]) benutzt; es wird zu dem Ende meistens in (2 bis 3 Thln.) Terpentinöl gelöst; da feuchtes Dammarharz einen trüben Firniss giebt, so soll es zweckmässig sein, das Harz zuvor scharf zu trocknen oder mit dem Terpentinöl zu kochen; um einen zäheren Firniss zu erhalten setzt man wohl etwas dicken Terpentin oder gekochtes Leinöl zu. *Fe.*

Dammarin oder Betaharz von Brandes, s. Dammarharz, ostindisches.

Dammarol, Dammaron s. Dammarharz, australisches.

Dammar-Puti s. Dammarharz, ostindisches.

Dammarsäure. Der saure in schwachem Alkohol lösliche Bestandtheil des neuseeländischen Dammarharzes (s. d. Art.).

Dammaryl. Der in Alkohol unlösliche, in Aether lösliche Bestandtheil des ostindischen Dammarharzes (s. d. Art.).

Dammarylhalbhydrat. Der in Alkohol und Aether unlösliche Theil des Dammarharzes (s. d. Art.)

Dammarylsäure. Der in schwachem Alkohol unlösliche, in absolutem Alkohol lösliche Bestandtheil des ostindischen Dammarharzes.

Dammarylsäurehydrat. Der in schwachem Alkohol lösliche Bestandtheil des Dammarharzes.

Dammerde s. Boden.

Dammstein, Wallstein, s. bei Hohofen unter Eisen.

Damolsäure. Eine der Damalursäure ähnliche und neben dieser im Harn der Säugethiere vorkommende flüchtige Säure, welche nicht näher untersucht ist. Ihr Barytsalz ist nicht schmelzbar, und enthält 27 bis 29 Proc. Baryt (Städeler [2]).

Damourit, $KO . SiO_3 + 3 (Al_2O_3 . SiO_3) + 2 HO$, nach Delesse [3]) ein wasserhaltiger Glimmer, krystallinische Blätter in den Zwischenräumen von Disthenkrystallen bildend, zu Pontivy in der Bre-

---

[1]) Vergl. Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVIII, S. 58 und Bd. CXXXI, S. 141; Würtemberg. Gewerbebl. 1853, S. 75. — [2]) Literatur s. unter Damalursäure. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XV, p. 248.

tagne vorgekommen, farblos, weiss, gelblich, perlmutterglänzend, in dünnen Blättchen durchsichtig, Härte = 2,0 bis 3,0, specif. Gewicht = 2,792. Im Glasrohre erhitzt Wasser gebend und anschwellend. Vor dem Löthrohre sich aufblähend, weiss und undurchsichtig werdend, unter starkem Leuchten schwer zu weissem Email schmelzbar; in Schwefelsäure zersetzbar. Er enthält auch etwas Fluor [1]) und scheint eine Varietät des Margarodit zu sein. *K.*

Dampf (lat. *Vapor*, franz. *Vapeur*, engl. *Vapour*, *Steam*, holländ. *Stoom*, *Damp*, dän. *Damp*, schwed. *Ånga*) nennt man jeden Körper im luftförmigen Zustande, sobald er fähig ist diesen Zustand zu verlieren und in den flüssigen oder starren überzugehen, während man unter Gas einen luftförmigen Körper versteht, welcher seine Luftförmigkeit unter allen Umständen behält. Die Unbeständigkeit ihres Aggregatzustandes bildet die einzige Verschiedenheit der Dämpfe von den Gasen. Indess ist auch diese Verschiedenheit nur eine relative. Es sind gegenwärtig nur drei Gase, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die man noch nicht in den flüssigen oder starren Zustand hat versetzen können, und selbst von diesen ist zu glauben, dass es dereinst noch gelingen werde. Die Eintheilung der luftförmigen Substanzen in Gase und Dämpfe wird also vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus wenig gerechtfertigt, denn mit demselben Rechte könnte man bei den flüssigen und starren Körpern hinsichtlich des Grades, mit welchem sie ihren Aggregatzustand zu behaupten suchen, ähnliche Unterscheidung durch besondere Namen machen. Gegenwärtig kann man nur sagen, dass Gase die schwieriger, und Dämpfe die leichter liqueficirbaren luftförmigen Substanzen bezeichnen.

Immer versteht man unter Dampf einen Körper von wahrhaft luftförmiger Gestalt, deren charakteristische Eigenschaft bei vollkommener Klarheit (nicht immer aber Farblosigkeit) ein nur durch äussere Kräfte beschränktwerdendes Streben zur Ausdehnung ist. Erscheint er dagegen als ein trübes, in anderen luftförmigen Substanzen schwebendes Wesen ohne Spannkraft, das sich bei näherer Betrachtung als ein blosses Aggregat höchst zarter flüssiger oder starrer Theilchen erweist, so bekommt er, je nach Umständen, die Namen Dunst, Qualm, Brodem, Wasem, Rauch, Nebel, Wolke u. s. w. [2]).

Dampfbildung. Sehr viele, wenn nicht alle, Körper, starre wie flüssige, haben die Eigenschaft zu verdampfen oder in Dampf- oder Gasform überzugehen. Je nach der Leichtigkeit, mit welcher sie verdampfen oder vergasen, theilt man sie in flüchtige und nicht flüchtige Körper. Es scheint indess für alle eine Temperaturgrenze zu geben, unterhalb welcher sie nicht verdampfen. So verdampft Quecksilber bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (Amalgamiren von Goldblättchen, von Daguerreotypplatten), aber nicht bei — 8° C. Aus solchen Erfahrungen schliesst Faraday, dass die Dampfbildung überhaupt eine Grenze habe und dass dieselbe allemal da liege, wo die durch die Wärme bewirkte Abstossung zwischen dem starren oder flüssigen Körper und den

---

[1]) Annal. des min. T. X, p. 230.

[2]) Ursprünglich hat das Wort Dampf offenbar auch dieselbe Bedeutung gehabt, wie es sie noch gegenwärtig im gemeinen Leben hat, und wie das Wort Damp in der englischen, holländischen, dänischen, schwedischen und plattdeutschen Sprache. Erst in der Wissenschaft hat es seinen jetzigen Stempel erhalten.

Dampftheilchen überwältigt werde von dem Gewichte der letzteren [1]). Oberhalb dieser Grenze verdampfen nun alle Körper.

Bei den starren Körpern geschieht das Verdampfen nur von der Oberfläche aus, und ohne dass sie dabei den flüssigen Zustand durchlaufen (Verdampfen des Eises, des Camphors, Jods u. s. w.). Bei den flüssigen Substanzen kann dagegen das Verdampfen sowohl von der Oberfläche als von Innen oder vielmehr von beiden Orten aus stattfinden. Ersteres heisst im eigentlichen Sinne Verdampfen, Abdampfen (s. dieses); lezteres Verdunsten, Sieden, und es erfolgt, wenn die im Innern einer Flüssigkeit gebildeten Dämpfe eine solche Spannkraft erlangt haben, dass sie die Flüssigkeit durchbrechen. Die Dämpfe heben alsdann die Flüssigkeit an ihrer Oberfläche in Gestalt halbkugelförmiger Blasen, die zwar bald platzen, aber, ehe sie es thun, wie Stempel wirken, auf deren Aussenseite, je nachdem das Sieden im Freien oder in einem geschlossenen Gefäss geschieht, entweder die Atmosphäre oder der bereits vorhandene Dampf einen Gegendruck ausübt. Daher ist die Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit siedet, verschieden nicht nur nach der Natur der Flüssigkeit, sondern auch nach der Grösse des auf ihr lastenden äusseren Druckes, während ein solcher Druck auf das von der Oberfläche aus geschehende Verdampfen keinen andern Einfluss hat als dass er es, je grösser oder geringer er ist, mehr oder weniger verlangsamt, und die Verschiedenheit der Grösse des Verdampfens im luftvollen, luftverdünnten und luftleeren Raum giebt davon den augenfälligsten Beweis (s. d. Art. Abdampfen. Kryophor). Auf das blosse Verdampfen ist auch die Natur des Gefässes ohne Einfluss, während der Siedpunkt dadurch ein wenig abgeändert wird. Beim Verdampfen und beim Sieden wird die Menge des in einer bestimmten Zeit gebildeten Dampfes vergrössert durch Bewegung der über der verdampfenden Flüssigkeit befindlichen Atmosphäre, sobald dieselbe nicht schon mit Dampf gesättigt ist. Darauf beruhen verschiedene Methoden zur Beschleunigung des Abdampfens (s. dieses). Das Verdampfen wird, seiner Grösse nach, sehr bedingt durch die bereits in der Atmosphäre vorhandene Menge des Dampfes der Flüssigkeit. Je freier sie davon ist, desto rascher geschieht das Verdampfen. Daher erfolgt dieser Process bei wässerigen Flüssigkeiten in trockener Luft schneller als in feuchter. Ebenso verhält es sich mit vielen festen Körpern, die man, dieser Eigenschaften wegen, hygroskopische nennt, wie Chlorcalcium und andere Salze, verschiedene organische Substanzen, wie Haare, Fischbein, Grannen mehrerer Pflanzen; letztere werden daher als Anzeiger des Feuchtigkeitszustandes gebraucht (s. Hygrometrie). Sieden und Verdampfen stehen im geraden Verhältniss zur Grösse der Oberfläche, von welcher aus dieser Process vor sich geht (s. Abdampfen).

Die Dampfbildung ist immer mit Verschluckung von Wärme verknüpft (s. Aggregatform Bd. I, S. 381). Darauf beruht die Beständigkeit des Siedpunkts, indem die Wärme, welche einer siedenden Flüssigkeit fortwährend zugeführt wird, in eben dem Maasse mit dem gebildeten Dampfe entweicht. Es beruht darauf auch das Erkalten einer von der Oberfläche aus verdampfenden Flüssigkeit, wenn ihr die mit dem Dampfe fortgehende Wärme nicht ersetzt wird (s. Alcarazas Bd. I, S. 404).

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. IX, S. 1.

Gebundene Wärme der Dämpfe. Die Wärmemenge, deren ein Körper bedarf, um ohne Aenderung der Temperatur aus dem flüssigen in den gasigen Zustand überzugehen, nennt man gebundene oder latente Wärme, Verdampfungs- (Verdünstungs-) Wärme (*Chaleur d'élasticité* nach einigen Physikern). Ihre Entdeckung (1762) verdankt man Black. Sie ist verschieden nach Natur der Flüssigkeit, nach Druck und Temperatur, bei welcher jener Uebergang erfolgt, doch herrscht darüber noch grosse Ungewissheit. Am besten ist sie bisher für den Siedpunkt unter dem einfachen Druck der Atmosphäre bestimmt worden.

Die in der Regel angewandte von Irvine stammende Methode, die latente Wärme eines Dampfes zu ermitteln, besteht darin, dass man bestimmt, wie viel Wärme er verliert, um in den flüssigen Zustand zurückzugehen. Um demnach diese Bestimmung für den Siedpunkt, unter gewöhnlichem Druck der Atmosphäre, vorzunehmen, bringt man die zu untersuchende Flüssigkeit in einem Destillirgefässe zum Sieden, und leitet den gebildeten Dampf in einem schlangenförmigen Rohre durch einen mit kaltem Wasser gefüllten Behälter. Dadurch wird der Dampf sich wieder zur Flüssigkeit verdichten und das Kühlwasser um ein Gewisses erwärmen. Die Wärmemenge nun, welche das Kühlwasser gewinnt, weniger die, welche die aus dem Dampf entstandene Flüssigkeit verliert, von ihrem Siedpunkt an bis zu der Temperatur, mit welcher sie unten aus dem Schlangenrohre abfliesst, ist offenbar die latente Wärme desselben.

Bezeichnet man mit M das Gewicht des Kühlwassers, mit m das des gebildeten und wieder zur Flüssigkeit verdichteten Dampfes, mit T und T' die Temperaturen des Kühlwassers zu Anfange und zu Ende des Versuchs, mit t den Siedpunkt der Flüssigkeit, d. h. die Temperatur des Dampfes, mit t' die Temperatur der daraus wiederhergestellten und aus dem Kühlgefäss abfliessenden Flüssigkeit, und endlich mit s ihre specifische Wärme, die des Wassers dabei zur Einheit genommen: so ist die vom Kühlwasser gewonnene Wärme $= M(T' - T)$, die von der wiederhergestellten Flüssigkeit verlorene $= ms\,(t - t')$, folglich die vom Dampf abgetretene, wenn man die latente oder gebundene Wärmemenge für die Gewichtseinheit derselben mit λ bezeichnet,

$$m\lambda = M(T' - T) - ms\,(t - t').$$

Dies ist die Idee des Verfahrens, welches im Wesentlichen mit dem übereinkommt, nach welchem in dem Calorimeter (s. dieses) die Verbrennungswärme bestimmt wird. Bei der wirklichen Anwendung sind noch verschiedene Berichtigungen (wegen Erwärmung des Kühlgefässes nebst Schlangenrohr, so wie wegen des Wärmeverlustes in Folge von Strahlung und Mittheilung an die äussere Luft) erforderlich [1]).

Das von Regnault erhaltene Resultat ist, dass die freie und latente Wärme des gesättigten Wasserdampfes gleich $606{,}5 + 0{,}305\,t$ ist ($t =$ Temperatur). Diese Wärmemenge ist der Masseneinheit Wasser von 0^0 C. zuzuführen, um sie bei t^0 in gesättigten Dampf zu verwandeln, oder welche dieser Dampf abgiebt, wenn er bei t^0 zu Wasser condensirt und bis 0^0 C. abgekühlt wird. Um die latente Wärme des gesättigten

---

[1]) Man findet sie ausführlich besprochen in der Abhandlung von Regnault, Mém. de l'Acad. royale des sciences de l'Institut de France. T. XXI, p. 635, welche auch die älteren Beobachtungen enthält.

Wasserdampfes bei t^0 zu erhalten, hat man die Wärmemenge, welche das Wasser erfordert, um von 0^0 bis t^0 C. erwärmt zu werden, von obigem Ausdrucke abzuziehen; man erhält so mit den Regnault'schen Zahlen: $\lambda = 606{,}5 - 0{,}695\, t - 0{,}00002\, t^2 - 0{,}0000003\, t^3$.

In den Anwendungen kann man, wo es auf grössere Genauigkeit nicht ankommt, hierfür den Ausdruck: $\lambda = 607 - 0{,}708\, t$ gebrauchen, oder auch für die freie und latente Wärme in dem obigen Sinne für Temperaturen, die nicht sehr weit von 100^0 C. wegliegen, die Zahl 640.

Bestimmungen der latenten Wärme anderer Dämpfe hat man, ausser älteren Beobachtungen, von Despretz[1]), Brix[2]), Favre und Silbermann[3]) und Andrews[4]).

Die latente Wärme für gleiche Gewichte bei dem Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit ist danach:

Wasser	536	Buttersaures Methyloxyd	87
Holzgeist	264	Schwefelkohlenstoff	87
Alkohol	211	Citronenöl	80
Ameisensäure	169	Terpentinöl	78
Valerianalkohol	121	Oxaläther	73
Ameisensaures Methyl	117	Valerianäther	69
Buttersäure	115	Tereben	67
Essigsaures Methyl	110	Cetylalkohol	58
Essigäther	106	Phosphorchlorür	51
Ameisenäther	105	Jodäther	47
Valeriansäure	104	Methyljodid	46
Essigsäure	102	Brom	46
Schwefeläther	90	Zinnchlorid	31

Die latente Wärme eines gleichen Volumens der verschiedenen Dämpfe bei dem Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit unter dem Drucke einer Atmosphäre ist nahezu gleich. Man erhält für Wasserdampf 318, für Alkoholdampf 324; aber bei Methyljodid nur 253, bei Phosphorchlorür nur 244. Dies ist die kleinste der erhaltenen Zahlen, während die für den Alkohol erhaltene die grösste ist. Wie viel von diesen Differenzen auf die Unsicherheit bei Bestimmung der latenten Wärme und namentlich der Dichte der Dämpfe zu schreiben ist, ist ungewiss, doch nicht soviel, dass sich obige Differenzen ausgleichen.

Spannkraft der Dämpfe. Lange Zeit hat man geglaubt, dass die Dämpfe, wenigstens bei grossem Abstande vom Siedpunkte ihrer Flüssigkeit sich aus dieser nur unter Vermittelung der atmosphärischen Luft erhöben, vermöge einer Lösekraft, ähnlich wie sie das Wasser auf Salze ausübt. Es ist jedoch leicht, diesen Irrthum zu widerlegen.

Bringt man zwei über 30 Zoll lange an einem Ende zugeschmolzene und mit Quecksilber gefüllte Glasröhren mit der Oeffnung unter Quecksilber, so wird das Quecksilber in beiden Röhren sinken bis auf die gewöhnliche Barometerhöhe, und über dem Quecksilber wird sich ein luftleerer Raum befinden wenn man das Quecksilber in der Röhre vollständig auskochte. Nun bringe man einige Tropfen Wasser, Alkohol oder irgend einer anderen flüchtigen Flüssigkeit in die eine Röhre.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXIV, p. 323. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LV, S. 341. — [3]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences T. XXIII, p. 411. — [4]) Quart. Journ. of the chem. Soc. of London Nr. I, p. 27; Pogg. Annal. Bd. LXXV, S. 501.

So wie sie, durch das Quecksilber aufsteigend, die Oberfläche desselben erreicht haben, wird dieses sinken, und einen tiefern Stand als in der andern Röhre annehmen. Dies kann nur eine Folge des entstandenen Dampfes sein. Der Versuch beweist also, dass Dämpfe nicht nur ohne Mitwirkung der Luft im leeren Raume gebildet werden, sondern auch daselbst eine grosse Spannkraft (Elasticität, Expansivkraft) ausüben.

Der eben genannte Versuch kann noch eine andere wichtige Thatsache lehren, sobald man die Röhre etwas lang (wenigstens 60 Zoll lang) nimmt, sie ungefähr bis zur Hälfte in Quecksilber taucht, und nur äusserst wenig Flüssigkeit in dieselbe bringt. Zieht man nun die Röhre langsam empor, so findet man, dass die Höhe des inneren Quecksilbers über dem äusseren sich nicht ändert, folglich der mit Dampf erfüllte Raum fortwährend wächst, so lange nur die Temperatur dieselbe bleibt und so lange noch eine Spur von der verdampfenden Flüssigkeit da ist. Dies beweist, dass der Dampf unter diesen Umständen seine Spannkraft nicht ändert, obwohl seine Menge zunimmt. Setzt man aber das Herausziehen der Röhre weiter fort, nachdem schon alle Flüssigkeit verdampft ist, so sieht man den Unterschied zwischen den beiden Quecksilberspiegeln zunehmen, so lange die Länge der Röhre diese Operation fortzusetzen erlaubt. Dies beweist, dass nun die Spannkraft des Dampfes geringer ist als zuvor, denn der Druck, den diese Spannkraft auf das Quecksilber ausübt, addirt zum Druck der Quecksilbersäule, welcher deren Länge proportional ist, ist nothwendig gleich dem Druck der Atmosphäre auf den äusseren Quecksilberspiegel, den man für die Dauer eines solchen Versuchs als constant ansehen kann.

Setzt man den Versuch in umgekehrter Weise fort, indem man die Röhre langsam herablässt, so sieht man bei constanter Temperatur den Unterschied zwischen den beiden Quecksilberspiegeln abnehmen bis zu dem Punkt, wo wieder Flüssigkeit an den Wänden der Röhre zum Vorschein kommt. Von da ab bleibt dieser Unterschied, folglich auch die Spannkraft des Dampfes, constant, und das fernere Herabdrücken der Röhre hat nur die Folge, dass eine immer grössere Menge des Dampfes flüssig wird.

Wiederholt man den Versuch mit verschiedenen Flüssigkeiten, so erweist sich zwar die Spannkraft des Dampfes in Berührung mit seiner Flüssigkeit als verschieden nach deren Natur, z. B. grösser beim Aether und Alkohol als beim Wasser, aber für jeden von ihnen constant für dieselbe Temperatur. Da sie die grösste ist, welche der Dampf für diese Temperatur annehmen kann, so nennt man sie das Maximum seiner Spannkraft für diese Temperatur; oder man sagt der Dampf sei in seinem Sättigungszustand, oder der Raum mit Dampf gesättigt.

Je höher die Temperatur, desto grösser ist das entsprechende Maximum der Spannkraft eines Dampfes. Wie übrigens diese Temperatur auch sein mag: unterhalb des zugehörigen Maximums zeigen die Dämpfe keine Verschiedenheit von den Gasen, d. h. unter Drucken geringer als dieses Maximum, wo also die Dämpfe nicht mehr mit ihren Flüssigkeiten in Berührung stehen, weil diese vollständig verdampft sind, befolgen sie wie die Gase das Mariotte'sche Gesetz.

Analog verhält es sich mit den Einwirkungen der Wärme auf sie. Ein auf seinem oder auch unter seinem Spannungs-Maximum befindlicher Dampf, stärker erwärmt, zeigt in seiner Ausdehnung keine Verschiedenheit von den Gasen. Er folgt dem im Artikel Ausdeh-

nung angegebenen Gesetz oder weicht von demselben nicht stärker ab, als es auch die Gase thun. Dasselbe gilt von der Erkaltung eines Dampfes, der eine höhere Temperatur besitzt als seinem Spannungsmaximum zukommt. So wie er aber bei dieser Erkaltung unter die diesem Maximum entsprechende Temperatur herabsinkt, wird sogleich ein Theil der Flüssigkeit aus ihm niedergeschlagen; er verliert aber dadurch seinen Sättigungszustand nicht, sondern geht unter Volumsverringerung auf dasjenige Maximum von Spannkraft zurück, welches der Temperatur entspricht, auf die er erkaltet worden ist.

So lange die Dämpfe für sich da sind (oder auch bloss mit Gasen, zu denen sie keine chemische Verwandtschaft haben, in Berührung stehen), zeigen sie in Bezug auf Druck und Temperaturverhältnisse keine specifische Verschiedenheit von den Gasen. Erst wenn sie so weit zusammengedrückt oder erkaltet werden, dass ein Theil derselben in den flüssigen Zustand übergeht, dass sie also wieder mit ihrer eigenen Flüssigkeit in Berührung kommen, tritt ein abweichendes Verhältniss ein, das aber auch bei den Gasen stattfindet, nur dass hier stärkere Drucke oder grössere Temperaturerniederungen nothwendig sind, um dieselben in den flüssigen oder starren Zustand zurückzuführen.

Hiernach ist klar, dass in dieser Beziehung die Hauptaufgabe bei den Dämpfen darin besteht, für jeden derselben das irgend einer Temperatur entsprechende Maximum seiner Spannkraft festzusetzen. Die Methoden die man angewandt hat, um die Spannkraft zu messen, beruhen entweder darauf, die Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Flüssigkeit unter verschiedenem Drucke kocht, oder dass man die Spannkraft der Dämpfe mit dem Druck einer Quecksilbersäule oder auch dem Drucke comprimirter oder ausgedehnter Luft ins Gleichgewicht setzt und diesen misst. Die genauesten Beobachtungen der Art sind die, welche Magnus und Regnault beinahe gleichzeitig über die Spannkraft der Wasserdämpfe anstellten.

Magnus[1]) brachte Quecksilber in eine Uförmige Röhre, deren einer Schenkel verschlossen und etwas kugelförmig aufgeblasen war, deren anderer Schenkel mit einer engeren Röhre verbunden war, welche aus dem später zu erwähnenden Erwärmungsapparate herausragte. In diese wurde gut ausgekochtes Wasser gebracht, und durch Neigung der Röhre etwas hiervon in das verschlossene Ende der Uförmigen Röhre über das Quecksilber gebracht, der übrige Theil aber durch einen eingeführten losen Bindfaden wieder entfernt. Diese Uförmige Röhre wurde in einen Kasten von Eisenblech gebracht, welcher von drei anderen Kasten von ähnlicher Beschaffenheit umgeben war, so dass zwischen je zwei Kasten eine Luftschicht von $^5/_8$ Zoll auf allen Seiten blieb; die Kasten hängen ineinander, um jeden metallischen Zusammenhang zu vermeiden. Der äusserste Kasten wurde durch zwei Argand'sche Lampen erhitzt. Dadurch war es möglich, die Temperatur in dem inneren Kasten unveränderlich zu erhalten. Der aus diesen Kasten hervorragende Theil der mit dem Uförmigen Verdampfungsgefässe verbundenen Röhre wurde nun mit einer Luftpumpe verbunden, und so lange gepumpt, bis das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Uförmigen Verdampfungsgefässes gleich hoch stand. Dann war die Spannkraft der Dämpfe gleich dem Drucke der Luft in der mit der Luft-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 225.

pumpe verbundenen Röhre. Die Luft konnte verdünnt und verdichtet werden.

Sobald die Temperatur in dem inneren Kasten durch ein Luftthermometer gemessen, constant war, wurde die Luft langsam verdünnt; wenn das Quecksilber in beiden Schenkeln des Verdampfungsgefässes gleich hoch stand, wurde der Stand des Luftthermometers mit Hülfe des Kathetometers abgelesen, dann der kleine Unterschied der Höhen des Quecksilbers in den Schenkeln des Verdampfungsgefässes, sowie die Höhe des Wassers in dem verschlossenen Schenkel, endlich der Druckmesser.

Sollte die Spannkraft der Dämpfe für höheren Druck gemessen werden, so wurde die Luft vor dem Erwärmen des Apparates comprimirt, und wenn die Temperatur constant geworden war, Luft so lange herausgelassen, bis wieder das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Verdampfungsgefässes sehr nahe gleich hoch stand.

Bei einem Versuche zeigte der Druckmesser einen Druck der Luft an, der einer Quecksilbersäule von $323{,}3^{mm}$ bei 20^0C. gleich ist auf 0^0C. reducirt $= 322{,}26^{mm}$). In dem Kasten stand das Quecksilber in dem Schenkel der Uförmigen Röhre, in welcher die Dämpfe, um $1{,}65^{mm}$ höher als in dem anderen; hierzu kommt noch der Druck der $2{,}65^{mm}$ hoch gefundenen Wassersäule, welche einer $0{,}20^{mm}$ hohen Quecksilbersäule entspricht. Es war folglich die Spannkraft der Dämpfe bei der Temperatur von $77^0{,}46$ = einer Quecksilbersäule von $322{,}26 - 1{,}85 = 320{,}41^{mm}$ Höhe und 0^0C.

Die Temperaturen sind hier so bestimmt, dass 100^0C. der Siedepunkt des Wassers bei 760 Millimeter Druck ist. Die Beobachtungen von Magnus erstrecken sich von $- 6{,}61^0$ bis $104{,}68^0$C.

Regnault[1]) hat drei verschiedene Methoden bei der Bestimmung der Spannkraft der Dämpfe gebraucht; bei der ersten wurden zwei so viel wie möglich gleiche Barometer von 14 Millimeter Weite in demselben Quecksilbergefässe aufgestellt, und in das eine von ihnen etwas gut ausgekochtes Wasser gebracht, welches in dem leeren Raume Dämpfe bildete, die das Quecksilber herabdrückten. Die Differenz beider Barometerstände ist die Spannkraft der Dämpfe. Um diese nach Willkür verändern zu können, konnten die oberen Enden der Röhren erwärmt werden. Die Differenz der Barometerstände auf 0^0C. reducirt und wegen des Wassers in dem einen Barometer corrigirt, gab die Spannkraft der Dämpfe an.

Die zweite von Regnault angewandte Methode, ist ganz ähnlich der von Magnus gebrauchten; nur war der Heizapparat anders.

Der dritten Methode liegt die Idee zu Grunde, das Wasser in einem Raume im Sieden zu erhalten, in welchem die Spannkraft der Luft auf eine beliebige Höhe gebracht und erhalten wird. Hierzu wurde eine Retorte mit langsam aufsteigendem Halse verwendet, welche mit einem grösseren Raume in Verbindung stand. In die Retorte wurde Wasser gebracht und dieses bis zum Sieden erhitzt, die sich bildenden Dämpfe aber in dem Halse der Röhre durch einen diesen umgebenden Strom kalten Wassers condensirt, so dass in dem mit dem Halse in Verbindung stehenden Raume die Luft durch diese Dämpfe nicht comprimirt wurde. Dieser Raum stand mit einer Luftpumpe und

---

[1]) Mém. de l'Acad. de France T. XXI, p. 465.

einem Druckmesser in Verbindung. Die Luft wurde anfänglich verdünnt oder comprimirt, und wenn alles auf einen festen Stand gekommen war, die Temperatur des Siedens und der Druck der Luft gemessen.

Die Beobachtungen Regnault's umfassen die Temperaturen von — 30° bis 230° C., innerhalb der die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes von dem Drucke einer Quecksilbersäule von 0,386mm bis zu 28 Atmosphären ansteigen (s. d. Art. Wasser).

Die Spannkraft der Dämpfe anderer Flüssigkeiten sind mehrfach auch von Regnault[1]) untersucht (s. die einzelnen Art.). Das früher von Dalton aufgestellte Gesetz, dass die Spannungsmaxima aller Dämpfe bei gleichen Abständen von Temperaturen, bei denen sie gleich sind, auch gleich bleiben, hat sich als nicht richtig gezeigt.

Temperaturen, bei welchen die Spannungsmaxima gleich gross sind, sind die Siedepunkte, wenn diese richtig für den Druck einer Atmosphäre bestimmt sind.

Regnault hat auch seine Aufmerksamkeit darauf gerichtet, ob die Spannkraft der Dämpfe desselben Körpers, im starren und dann im flüssigen Zustande genommen, eine Verschiedenheit zeige. Er fand bei Beobachtungen über die Spannkraft der Dämpfe von Eis zwischen — 32° und 0° C., dass die nach diesen Versuchen construirte Curve eine vollkommene Continuität mit derjenigen darbot, welche die Spannkräfte der Dämpfe des flüssigen Wassers über Null lieferten. Dasselbe Resultat lieferten Versuche mit Bromkohlenwasserstoff und Benzol. Abweichende aber keineswegs unter sich übereinstimmende Resultate erhielt Regnault mit Essigsäurehydrat; er[2]) schreibt die hier beobachteten Anomalien dem zu, dass die durch Krystallisation erhaltene Säure wahrscheinlich etwas Wasser, die destillirte Säure dagegen etwas Aceton einschloss.

Kirchhof nimmt an, dass die von Regnault behauptete Continuität der Curven der Spannkräfte der Dämpfe des Eises und des Wassers nicht statthaben könne, wobei er aber einen Winkel berechnet, unter welchem sich beide Curven bei 0° C. schneiden, welcher seiner Kleinheit wegen der Beobachtung entgehen musste[3]).

Spannkraft des Dampfes wässeriger Lösungen. Was bisher von den Spannungsmaximis des Wasserdampfes gesagt worden ist, hat seine Gültigkeit, sobald dieser Dampf mit reinem Wasser in Berührung steht. Es gilt auch noch, wenn dies Wasser unlösliche pulverförmige Körper schwebend enthält; allein es gilt im Allgemeinen nicht mehr, wenn in dem Wasser Substanzen gelöst enthalten sind; denn diese üben vermöge der Verwandtschaft zum Wasser einen Einfluss auf den von der Lösung aufsteigenden Wasserdampf aus, der im Allgemeinen eine Herabsetzung der Spannkraft zur Folge hat. Ueber Salzlösungen in eingeschlossenen Gefässen ist daher im Allgemeinen die Spannkraft des Wasserdampfes geringer als bei derselben Temperatur über reinem Wasser. Wenn man z. B. bei dem zur Messung der Spannkraft des Wasserdampfes S. 346 angegebenen Verfahren eine geringe Menge von Chlornatrium, Chlorcalcium u. s. w. in das über der barometrischen Säule befindliche Wasser bringt, so steigt diese Säule sogleich, ein Be-

---

[1]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences T. XXXIX, p. 301, 345 u. 397 und T. L, p. 1063; Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 537 u. Bd. CXI, S. 404. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 576. — [3]) Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 206.

weis, dass die Spannkraft des Wasserdampfes verringert ist. Diese Verringerung ist verschieden nach der Natur und nach der Menge der im Wasser gelösten Substanz und nach der Temperatur.

Eine Folge dieser Einwirkung der im Wasser löslichen Substanzen auf die aus ihren Lösungen sich erhebenden Wasserdämpfe ist die, dass alle Salzlösungen bei einer höheren Temperatur sieden, als es Wasser unter gleichem Druck. So ist nach Legrand der Siedepunkt:

beim Siedepunkt gesättigte Lösung von:	Siedepunkt.	Salzgehalt in 100 Wasser.
Chlorsaures Kali	104,2° C.	61,5
Chlorbarium	104,4	60,1
Kohlensaures Natron	104,6	48,5
Phosphorsaures Natron	106,5	113,2
Chlorkalium	108,3	59,4
Chlornatrium	108,4	41,2
Salmiak	114,2	88,9
Neutrales weinsaures Kali	114,7	296,2
Salpetersaures Kali	115,9	335,1
Chlorstrontium	117,9	117,5
Salpetersaures Natron	121,0	224,8
Essigsaures Natron	124,4	209,0
Kohlensaures Kali	135,0	205,0
Salpetersaurer Kalk	151,0	362,2
Essigsaures Kali	169,0	798,2
Chlorcalcium	179,5	325,0
Salpetersaures Ammoniak	180,0	unendlich.

Die Spannkräfte des Wasserdampfes über Salzlösungen haben v. Babo[1]) und Wüllner[2]) untersucht. Nach v. Babo, welcher mit verdünnten Lösungen von Chlorcalcium, salpetersaurem Kalke, Kali, kohlensaurem Kali, Chlorzinn, dreibasischer Phosphorsäure arbeitete, bleibt das Verhältniss der Spannkraft des Wasserdampfes über einer bestimmten Salzlösung zur Spannkraft des Dampfes über reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen nahe constant. Wüllner zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass die Spannungsdifferenz zwischen dem Dampfe über reinem Wasser und dem Dampfe über der Lösung eines bestimmten Salzes für dieselbe Temperatur proportional sei der Menge des Salzes, welches in derselben Menge Wasser aufgelöst ist, wobei die eigentlich zerfliesslichen Salze mit ihrem Krystallwasser in Rechnung zu ziehen sind, die verwitternden oder beständigen aber als wasserfreie Salze. Dann findet er die Spannungsdifferenz unabhängig von der Temperatur bei Kochsalz und Glaubersalz, aber abhängig bei salpetersaurem Natron, Chlorkalium, einfach-schwefelsaurem Kali, salpetersaurem Kali und Rohrzucker. Ist T die Spannkraft des Dampfes über reinem Wasser und T_1 über einer dieser Salzlösungen, so liesse sich $T - T_1 = a\,T + b\,T^2$ setzen, wo a und b Constanten sind. Ist b gleich Null oder sehr klein, so kommt dies auf den v. Babo'schen Satz hinaus. In der That sind die Werthe von b nach den Bestimmungen von Wüllner nur klein.

Für Salze, welche chemisch nicht aufeinander einwirken, fand

[1]) Bericht der Freiburger Gesellschaft 1857, Jan. S. 277 u. April S. 273.
[2]) Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 529; Bd. CV, S. 85; Bd. CX, S. 564.

Wüllner gleichwohl eine Aenderung der Coëfficienten a und b, wenn mehrere in der Auflösung sind. So giebt eine Kochsalzlösung für sich $b = 0$; eine Glaubersalzlösung ebenso; für eine Lösung von Kochsalz und Glaubersalz ist aber b nicht gleich Null, und auch für a erhält man nicht die Summe der beiden den einzelnen Salzlösungen zukommenden Zahlen.

Rudberg[1]) hat beobachtet, dass die Temperatur des aus einer siedenden Salzlösung aufsteigenden Dampfes nur die Temperatur sei, welche man beim Sieden reinen Wassers im Dampfe beobachtet. Regnault, welcher dasselbe beobachtete wie Rudberg, erklärt diese Erscheinung dadurch, dass an den kälteren Wänden des Gefässes sich Wasser condensire, von dem ein Theil wieder verdampft, wodurch die Temperatur des Dampfraumes, und namentlich des Thermometers, das bei seinen Versuchen immer nass wurde, nur die des siedenden Dampfes sein kann. Wenn Regnault das Behälter seines Thermometers der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit sehr nahe brachte, so wurde es trocken und zeigte eine höhere Temperatur. Dies hat neuerdings Magnus in vollkommener Weise nachgewiesen[2]).

An die obigen Untersuchungen schliessen sich die von Regnault über Spannkraft der Dämpfe von neun Mischungen von Schwefelsäure mit Wasser an[3]).

Spannkraft der mit Gasen vermischten Dämpfe. Die von Saussure, Volta und besonders Dalton festgestellte Thatsache, dass die Dämpfe zu ihrem Entstehen und Bestehen nicht der Gegenwart von Luft bedürfen, hat zu dem anderen Satz geführt, dass bei gleicher Temperatur gleichviel Dampf, oder Dampf von gleicher Spannkraft aus einer Flüssigkeit gebildet wird, es mag sich diese in einem luftleeren oder einem luftvollen Raum befinden, sobald nur nicht die Luft oder, allgemein, das Gas eine chemische Einwirkung auf den Dampf ausübt, wie z. B. Chlorwasserstoffgas auf Wasserdampf. Danach verhalten sich die Dämpfe, selbst auf dem Maximum ihrer Spannkraft, bei Vermischung mit Gasen genau wie letztere bei Vermischung unter einander, falls keine chemische Einwirkung zwischen ihnen besteht. Mischt man nämlich mehrere solcher Gase miteinander, von denen jedes das Volum V und gleiche Temperatur hat, die aber unter den Drucken p', p'', p''', . . . stehen, so zeigt das Gemisch, nachdem es auf das Volum V zusammengedrückt worden, bei derselben Temperatur (wenigstens innerhalb des Bereichs der Richtigkeit des Mariotte'schen Gesetzes) eine Spannkraft $= p' + p'' + p''' + \ldots$, d. h. gleich der Summe der Spannkräfte der einzelnen Gase. Mittelst des letzteren Satzes kann man den ersteren erweisen, und hat es auch so weit gethan, dass wenigstens eine grosse Abweichung desselben von der Wahrheit nicht zu befürchten steht.

Regnault hat diese Sätze einer sorgfältigen Prüfung unterzogen, indem er die Spannkräfte des gesättigten Dampfes von Wasser, von Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol in atmosphärischer Luft, Stickgas, Wasserstoffgas und in Kohlensäuregas verglich mit der im leeren Raume. Er fand immer die Spannkraft etwas weniges kleiner im lufterfüllten Raume als im leeren Raume; er fand aber zugleich, dass an

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXXIV, S. 257; Bd. XXXV, S. 202 u. 627. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CXII, S. 408. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XV, p. 173.

den Wänden der Röhre, welche das Gas und den Dampf enthielt, dieser sich condensirte, und dass die erwähnte Differenz kleiner wurde, wenn man das Gemenge comprimirte, worauf sich nach einiger Zeit eine grössere Differenz wieder herstellte. Er erklärt diese Erscheinung in folgender Weise. Befindet sich eine flüchtige Flüssigkeit in einem begrenzten Raume zugleich in Contact mit einem Gase, welches diesen Raum erfüllt, und mit der Substanz, welche die Wände dieses Raumes bildet, so sucht sie Dampf zu erzeugen, bis die Spannung desselben derjenigen gleich ist, welche der Dampf im leeren Raume bei der bestehenden Temperatur annehmen würde. Allein die Wand verdichtet diesen Dampf zum Theil, und der Dampf steht also unter dem Maximum seiner Spannkraft, so lange die Wand noch nicht mit der Schicht Flüssigkeit bedeckt ist, welche ihrer anziehenden Kraft genügt. An den Wänden fliesst aber die Flüssigkeitsschicht vermöge der Schwerkraft abwärts, es kann also jener Gleichgewichtszustand nie erreicht werden. Im luftleeren Raume geschieht die Bildung der Dämpfe sehr schnell, so dass die an den Wänden condensirte Dampfmenge unmessbar schnell ersetzt wird. Darnach erscheint das Dalton'sche Gesetz über die Menge der Dämpfe in Gasen als richtig, wenn ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist.

Man kann mit Hülfe dieses Gesetzes aus der Ausdehnung, welche ein trockenes Gas bei Sättigung mit Dampf unter ungeändertem Druck p und bei constanter Temperatur erleidet, leicht die Spannkraft des Dampfes $f = \frac{(v' - v)}{v'} p$ berechnen, wo v das anfängliche Volum, und v' das nach Aufnahme des Dampfes ist.

Und eben so ergiebt sich leicht die Ausdehnung des Gases unter diesen Umständen, wenn man die Spannkraft f kennt, $= \frac{v'}{v} = \frac{p}{p - f}$.

Aendert sich bei Aufnahme des Dampfes zugleich der Druck aus p in $p + h$ und das Volum aus v in v'', so ändert sich die Spannkraft des Gases aus p in $\frac{v}{v''} p$, und dazu kommt die Spannkraft der Dämpfe, so dass $\frac{v}{v''} p + f = p + h$ ist.

Aehnlich wäre der Fall, wo man in das Vacuum eines Barometers erstlich trockenes Gas und dann eine geringe Menge einer verdampfenden Flüssigkeit brächte. Das trockene Gas möge das Volum v, das feuchte das v' einnehmen, die Höhe des Quecksilbers über das äussere Niveau im ersten Falle h, im letzten h' und der volle Stand des Barometers p sein. Dann wird das trockene Gas unter dem Drucke $p - h$, das feuchte unter dem $p - h'$ stehen, und analog den vorhergehenden Fällen wird man haben $\frac{v}{v'} (p - h) + f = p - h'$, woraus sich leicht entweder v' oder f berechnen lässt.

Das bisher Gesagte gilt von Mischungen, welche Dampf im Maximum seiner Spannkraft enthalten. Befindet sich der Dampf nicht auf diesem Maximum, so ist vollends kein Unterschied zwischen seiner Vermischung mit Gasen und der Vermischung der Gase unter einander. Ein solches Gemisch von Gas und nicht gesättigtem Dampf kann man leicht

auf den Fall einer Sättigung mit Dampf zurückführen, wenn man es langsam erkältet, und dabei die Temperatur, bei welcher Dampf anfängt sich niederzuschlagen, beobachtet. Kennt man nun entweder die Spannkraft f des Dampfes im Vacuum für dieselbe Temperatur oder das Volum des Gases im jetzigen und im trockenen Zustande, so wie für beide Fälle die Drucke, so ist es leicht, die obigen Rechnungen auch auf diesen Fall anzuwenden (s. Hygrometrie).

Gemische von Dämpfen unterhalb ihres Spannungsmaximums verhalten sich, falls sie nicht chemisch auf einander einwirken, wie Gemische von Gasen. Dasselbe gilt auch bei einigen, wenn sie sich auf ihrem Spannungsmaximum befinden, z. B. nach Gay-Lussac von Gemischen aus Alkohol oder Aether und Wasser. In der Regel aber üben zwei Flüssigkeiten eine solche Einwirkung auf einander aus, dass die Spannkraft des Dampfes der Mischung nicht mehr gleich ist der Summe der Spannkräfte von den Dämpfen der einzelnen Flüssigkeiten.

Spannkraft der Dämpfe von gelösten oder geschichteten Flüssigkeiten haben Magnus und Regnault[1]) beobachtet. Sie fanden bei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht lösen — Wasser und Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Wasser, Benzol und Wasser — die Spannkraft der Dämpfe gleich der Summe der Spannkräfte der Dämpfe, welche jede einzelne dieser Flüssigkeiten für sich gegeben hätte, also eine Bestätigung des Dalton'schen Gesetzes.

Das Kochen zweier solcher Flüssigkeiten fand Magnus verschieden, je nachdem die obere oder die untere Flüssigkeit die flüchtigere war. Im ersten Falle fand das Kochen nur in der oberen Flüssigkeit statt, und zwar bei der Temperatur, bei der diese Flüssigkeit allein gekocht haben würde. War dagegen die flüchtigere Flüssigkeit die untere, so war die Temperatur stets etwas höher als wenn sie allein im Gefässe gewesen wäre. Die Dämpfe zeigten dabei eine Temperatur, welche nicht nur niedriger als die der Flüssigkeiten war, sondern sogar noch niedriger als die, bei welcher die flüchtigere Flüssigkeit unter dem vorhandenen Drucke allein gekocht haben würde. Bei frisch rectificirtem Terpentinöl und Wasser z. B., die unter einem Drucke von 749,6^{mm} kochten, zeigte das Thermometer in der Flüssigkeit 102° C. und in den Dämpfen 94,5°C. Diese niedrigere Temperatur erklärt Magnus in folgender Weise. Die untere Flüssigkeit, welche die flüchtigere ist, muss, um kochen zu können, eine Temperatur annehmen, bei welcher die Spannkraft ihrer Dämpfe gleich ist dem Drucke der Atmosphäre mehr dem Drucke der darüber liegenden Flüssigkeit; ihre Temperatur ist daher etwas höher als die, bei der sie unter dem Drucke der Luft allein kochen würde. Aber während die Dampfblasen durch die obere Flüssigkeit aufsteigen, nehmen sie noch Dämpfe von dieser auf. Ohne Zweifel hat die Dampfblase an der Stelle, an der sie die obere Flüssigkeit verlässt, dieselbe Temperatur wie diese. Da aber bei dieser Temperatur die Spannkraft der Dämpfe der flüchtigeren Flüssigkeit schon allein hinreichend wäre, den Druck der Atmosphäre zu überwinden, so ist die Spannkraft der gemischten Dämpfe grösser, diese dehnen sich daher aus, bis die Summe ihrer Spannkräfte dem Drucke der Atmosphäre gleich ist. Diese Ausdehnung ist aber von einer Temperaturerniedrigung begleitet.

Flüssigkeiten, welche sich gegenseitig auflösen, geben Dämpfe,

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 481 u. Bd. XCIII, S. 566 u. 579.

deren Spannung kleiner ist als die Summe der Spannungen der Dämpfe der einzelnen Flüssigkeiten bei derselben Temperatur; meistens ist die Spannung sogar kleiner als die der flüchtigsten der beiden Substanzen, doch ist dies nicht immer der Fall, z. B. nicht bei Alkohol und Benzol.

Einige hierher gehörige Beobachtungen enthält auch eine Abhandlung von Plücker über Dämpfe und Dampfgemenge[1]).

Dichtigkeit der Dämpfe. Ueber die Dichtigkeit der Dämpfe, d. h. das Gewicht derselben bei einem bestimmten Volum herrscht noch grosse Unsicherheit, einmal, weil wir wenige ganz zuverlässige Angaben über die Spannkraft der Dämpfe besitzen, und dann, weil uns das Gesetz, nach welchem die Dichtigkeit mit der Spannkraft und der Temperatur sich ändert, keineswegs genügend bekannt ist. Im Allgemeinen gilt noch der Satz, dass in letzterer Beziehung bei den Dämpfen wie bei den eigentlichen Gasen die Dichtigkeit im geraden Verhältniss zur Spannkraft und im umgekehrten zum Factor $(1 + \alpha t)$ stehe, worin α der Wärmeausdehnungscoëfficient und t die Temperatur ist. Danach stehen nicht nur bei gleicher Spannkraft und gleicher Temperatur die Dichtigkeiten der Dämpfe zu einander und zu den Dichtigkeiten der Gase in constanten Verhältnissen, sondern es ist auch sehr leicht, für jeden Dampf aus der Dichtigkeit, die derselbe bei einer Spannkraft und einer Temperatur besitzt, die bei einer anderen Spannkraft und einer anderen Temperatur herzuleiten.

Bezeichnet nämlich δ die Dichtigkeit eines Dampfes unter dem Druck oder bei der Spannkraft p und der Temperatur t, so wie δ' die Dichtigkeit desselben für die Spannkraft p' und die Temperatur t', und ist α der Wärmeausdehnungscoëfficient des Dampfes, so ist jenem Satze gemäss $\delta' = \delta \frac{p'}{p} \frac{(1 + \alpha t)}{(1 + \alpha t')}$, (1) und wenn $\triangle$ und $\triangle'$ die Dichtigkeiten eines permanenten Gases unter gleichen Umständen bezeichnen, würde man ebenso haben: $\triangle = \triangle \frac{p'}{p} \frac{(1 + \alpha t)}{(1 + \alpha t')}$, (2), woraus dann $\frac{\delta'}{\triangle'} = \frac{\delta}{\triangle} =$ constans. (3)

Neuere Untersuchungen haben die Gültigkeit dieses einfachen, von Gay-Lussac eingeführten Satzes mehr als zweifelhaft gemacht. Nach einer Angabe Dulong's, die Lamé[2]) mittheilt, hat sich derselbe durch Messungen von der Unrichtigkeit des Satzes $\delta' = \delta \frac{p}{760} \frac{(1 + \alpha \, . \, 100)}{(1 + \alpha t)}$ überzeugt. Die Messungen sind nicht veröffentlicht worden, und verdienen daher wiederholt zu werden, um so mehr, als nach den neueren Erfahrungen über den Coëfficienten α zu erwarten steht, dass sie zu anderen Resultaten als den von Dulong gefundenen führen würden.

Die Unrichtigkeit des erwähnten Satzes geht übrigens schon aus einigen früheren beachtungswerthen Beobachtungen von Cagniard de la Tour hervor[3]). Als er verschiedene Flüssigkeiten, z. B. Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, einem starken Druck und einer hohen

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 192, s. auch Alkoholometrie, Bd. I, S. 495.

[2]) Wahrscheinlich auf eine mündliche Mittheilung dieses Physikers, in seinem Traité de physique (Brüsseler Ausgabe 1837) Vol. I, p. 314.

[3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 127 et 178, T. XXII, p. 410.

Temperatur aussetzte, indem er sie in den kurzen und weiten Schenkel einer Uförmigen Röhre einschloss, deren enger und langer Luft enthielt, die durch eine gewisse Menge Quecksilber in der Biegung der Röhre von der Flüssigkeit getrennt war, beobachtete er bei langsamer Erwärmung des kurzen Schenkels, dass die Flüssigkeit (die denselben nur zum Theil ausfüllte) sich ausserordentlich ausdehnte, und endlich bei einem Punkte sich vollständig in Dampf verwandelte, dessen Volum und Spannkraft nicht dem obigen Satze so wie dem Mariotte'schen Gesetze entsprach, wie nachstehende Tabelle zeigt, in welcher bei zwei Versuchsreihen mit Aether die Spannkraft in Atmosphären angegeben ist.

Temperat.	Spannkraft.		Temperat.	Spannkraft.	
80° C.	5,6	Ursprüngliches Volum der Flüssigkeit = 7 Thle., Volum des Dampfes = 20 Thle., nach vollständigem Verschwinden der Flüssigkeit, das bei 150° C. erfolgte.	100° C.	14,0	Ursprüngliches Volumen der Flüssigkeit = 3½ Thle., Volum des Dampfes = 20 Thle., nach vollständigem Verschwinden der Flüssigkeit, das bei 150° C. eintrat.
100	10,6		110	17,5	
110	12,9		130	28,5	
130	22,2		140	35	
140	28,3		160	50,5	
160	48,5		170	58	
170	59,7		180	63,5	
180	68,8		200	70,5	
200	86,3		220	78	
220	104,1		230	81	
240	119,4		240	85	
250	123,7		250	89	
260	130,9		260	94	

Aehnliche Versuche stellte Cagniard mit Schwefelkohlenstoff an.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass selbst von dem Punkte an, wo die Flüssigkeit vollständig verdampft war, und der Dampf sein Volum constant behielt, die Spannkräfte nicht die Beziehung zu den Temperaturen zeigten, welche sie, dem erwähnten Satze gemäss, zeigen mussten. Man ersieht dies leicht, wenn man erwägt, dass, nach diesem Satze, bei constanter Dichte die den Temperaturen t und t' entsprechenden Spannkräfte im Verhältniss $(1 + \alpha t) : (1 + \alpha t')$ stehen müssten. Die Abweichungen sind jedenfalls zu gross, als dass sie alleinig Beobachtungsfehler sein können. Dies bestätigt sich auch durch einige Beobachtungen von Mitscherlich[1]); dieser fand nämlich bei 182,5° C. die manometrisch gemessene Spannkraft des Aetherdampfes = 37,5 Atmosphären und die Dichtigkeit desselben = 182,7, die der Luft unter dem gewöhnlichen Luftdruck und bei 18,5° C. als Einheit gesetzt.

Aus diesen, so wie aus den bei einigen leichter liqueficirbaren Gasen bemerkten Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz geht hervor, dass weder der Satz (1) S. 355 für die Dämpfe, noch der analoge (2) für die Gase so wie die daraus gezogene Folgerung (3) strenge richtig ist. Dennoch bilden diese Sätze die Grundlage der bisherigen Methoden zum Messen und Berechnen der Dichtigkeit der Dämpfe, und eine zuverlässigere ist noch nicht vorhanden.

Die Methoden zur Bestimmung der Dichtigkeit der Dämpfe sollen in einem besonderen Artikel (s. S. 360) besprochen werden, wo dann auch der Zusammenhang der Dampfdichte mit der Zusammensetzung anzuführen ist (S. 366). Die nach den bisherigen Methoden erhaltenen

[1]) Dessen Lehrbuch der Chemie Bd. I, S. 283.

Resultate sind alle deshalb nicht genau, weil die Glaswände einen mitunter ziemlich beträchtlichen Theil der Flüssigkeit condensiren.

Für gesättigten Wasserdampf hat Regnault[1]) für die Temperaturen von 0° bis 25°C. die Dichte dadurch bestimmt, dass er mit Wasserdampf gesättigte Luft mit Hülfe eines Aspirators durch ein Rohr zog, das mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthielt. Der Aspirator gab das Volumen der aufgesaugten Luft, also auch des Dampfes an, das Zunehmen des Gewichtes der Trocknungsröhre die Menge des condensirten Dampfes. Daraus ergiebt sich, dass hierbei die Dichte des Wasserdampfes 0,622 gegen Luft gleich 1 unter denselben Umständen den Beobachtungen sehr nahe entspricht. Nach einer zweiten Methode fand er die Dichte des Wasserdampfes bei 100°C. unter Pressungen, die höchstens eine halbe Atmosphäre betrugen, ungefähr 0,623, so dass also für diese beiden Fälle die Formel (1 auf Seite 355) als genügend angesehen werden kann. Als aber Regnault die Dichte des Dampfes von 100°C. bei einem Drucke nahe bei 760mm bestimmen wollte, erhielt er merklich grössere Zahlen.

Regnault hat weiter noch die Dichte der Dämpfe von Alkohol und von Essigsäurehydrat unter dem Drucke einer Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen untersucht, und gefunden, dass das Verhältniss der Dichte dieser Dämpfe zur Dichte der Luft unter gleichen Umständen von dem Sättigungspunkte, dem Siedepunkte der Flüssigkeit an abnehme und bei höherer Temperatur endlich constant werde. Dies war für Alkohol von ungefähr 40° C. über seinem Siedepunkte, bei der Essigsäure aber erst von 150° C. über ihrem Siedepunkte an der Fall[2]).

Hz.

Dampfapparat[3]). Seit langer Zeit hatte man sich bemüht, Apparate herzustellen, um die in den Apotheken erforderlichen Infusionen, Decocte, Destillationen, Abdampfungen u. s. w. mit Dampf zu bereiten, wobei man für mehrere gleichzeitige Arbeiten nur ein Feuer zu erhalten hat, vor Ueberhitzung und Anbrennen gesichert ist und alle diese Processe genauer leiten und leichter überwachen kann. Soweit bekannt, hat der Zinngiesser Beindorff in Frankfurt am Main durch Verbesserung des von Geiger[4]) construirten Wasserbades für Apotheken zuerst einen den pharmaceutischen Zwecken entsprechenden Dampfapparat geliefert. Derselbe hat rasch grosse Verbreitung gefunden, und wird heute vielfach und mit dem Princip nach unwesentlichen Abänderungen und mancherlei technischen Verbesserungen ausgeführt[5]). Fig. 4 (s. f. S.) stellt einen solchen Apparat dar.

Ein aus Schmiedeeisen oder Kupfer gefertigter viereckter Kessel, von ungefähr 32 Centimeter Tiefe, 34 Centimeter Weite am Boden und 42 Centimeter Weite am oberen Rande, hängt in der gusseisernen Deckplatte des Heerdes. Das Mauerwerk steht überall vom Kessel etwa

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XV, p. 129; Pogg. Annal. Bd. LXV, S. 135.

[2]) Eine Zusammenstellung der damals bekannten Dampfdichten hat Poggendorff in Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 416 gegeben; heute eine solche Zusammenstellung zu geben wäre schwierig, und kaum möglich. Wir müssen daher wegen der Dampfdichte der einzelnen Körper auf die betreffenden Artikel verweisen. D. Red.

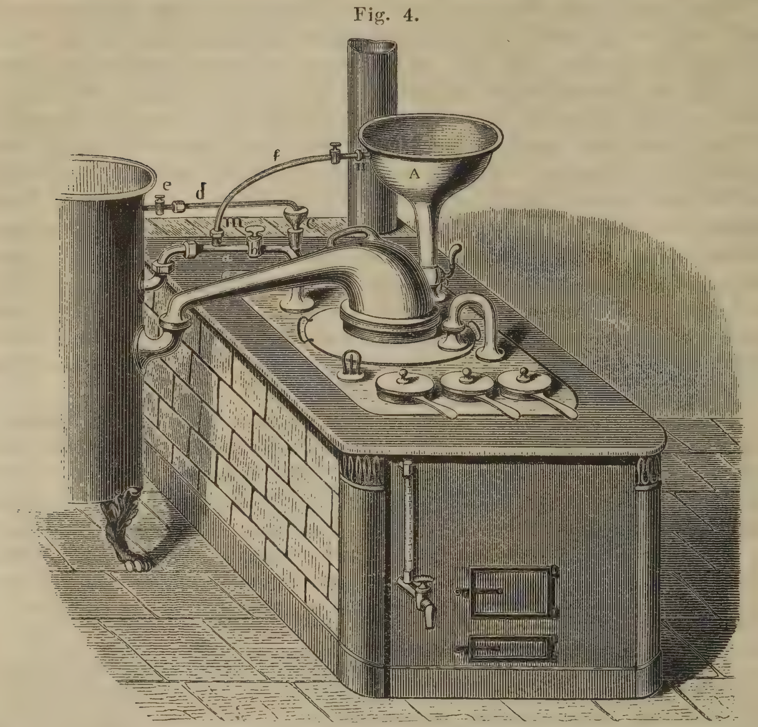
[3]) Ausführliches s. Mohr's pharm. Technik, Braunschweig 1852, S. 58; Magaz. f. Pharm. Bd. XI, S. 177 u. 291; Bd. XXVI, S. 61.

[4]) Beschr. d. Real'schen Auflösungspresse, Heidelberg 1817.

[5]) So namentlich von Ed. Gressler in Frankfurt, F. A. Wolff in Heilbronn, G. J. Mürrle in Pforzheim, Wolfmüller in München und von vielen Anderen.

7 Centimeter ab, nur an der unteren hinteren Kante ist es bis auf 3 Centimeter herangezogen, damit die Flamme den Kessel mehr um-

Fig. 4.



spült. Als Deckel des Kessels dient eine gusseiserne Platte, in welcher sich die erforderlichen Löcher befinden. Letztere sind mit 2 Centimeter hohen Rändern versehen, welche an der unteren Seite der Deckelplatte vorragen. Diese Ränder werden entweder gleich mit der Platte gegossen oder sie sind von Messing und eingesetzt. Jedenfalls werden sie ausgedreht, und zwar am besten nicht konisch, sondern nach der von Schiele[1]) angegebenen Reibungscurve, weil dadurch der dichte Schluss der eingesetzten Gefässe am besten erhalten wird. In der Mitte des Deckels befindet sich das grösste Loch zum Einsetzen einer Blase zum Destilliren, welche aus einem fast bis auf den Boden des Kessels reichenden Cylinder besteht, welcher mit einem Deckel versehen wird, der in der Mitte ein Loch zum Aufsetzen des Helms, am Rande ein zweites kleineres besitzt, durch welches eine Uförmige zinnerne Röhre gesteckt wird, welche mit ihrem einen Ende auf dem Deckel des Kessels aufsitzt, mit ihrem anderen Ende bis auf den Boden der Blase reicht, wo sie unter einem Siebe mündet, auf welches man die Stoffe ausbreitet, welche man der Dampfdestillation unterwerfen will, z. B. Lindenblüthen. Das Kühlfass dieser Apparate (von Kupfer oder Zink) ist sehr hoch, etwa 1 Meter. Das Kühlrohr tritt aber erst in halber Höhe in dasselbe. Es bietet dies den Vortheil, dass es immer seiner ganzen

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXII, S. 331; Mohr, pharm. Techn. Braunschw. 1853, S. 98.

Länge nach in kaltem Wasser liegt, wenn man auch nur soviel kaltes Wasser zuführt, als gerade erforderlich, und dass sich oben in dem Kühlfasse Wasser von 60° bis 70° C. befindet, welches durch den Hahn *e* und die Röhre *d* zur Speisung des Kessels verwendbar ist. Der überschüssige Dampf aus dem Kessel wird durch das Rohr *a* in ein zweites in dem Kühlfasse befindliches Kühlrohr geführt, und liefert destillirtes Wasser. Statt der Blase können passend geformte Kessel eingehängt werden, oder Pfannen mit doppeltem Mantel. Auf dem vorderen Theile des Wasserkessels befinden sich drei Löcher, in welche Infundirbüchsen von Zinn oder Porcellan, ungefähr so hoch wie weit, eingehängt werden. Der äussere Rand, welcher in dem Kesseldeckel schliesst, besteht am besten aus Messing. Das gewöhnlich aus Kupfer gefertigte Becken *A* ist auf der Deckelplatte festgeschraubt, ein Hahn verstattet den Dampf beliebig zuzulassen oder abzusperren. Der obere Rand ist durch einen Messingring verstärkt, in welchen sich kupferne und zinnerne Schalen mit entsprechend abgedrehten Ringen dicht einsetzen lassen. Aufgelegte lose Ringe dienen, um kleinere Schalen aufsetzen zu können. Sollen Porcellanschalen benutzt werden, so pflegt man diese in einen zinnernen abgedrehten Rand einzukitten. Das mit einem Hahn versehene Rohr *f* führt die Dämpfe nach dem Kühlrohr und bewirkt, dass immer frische Dämpfe zu den Abdampfschalen aufsteigen können.

Für grössere Bedürfnisse werden ganz ähnliche Apparate von grösseren Dimensionen und mit mehr Gefässen zum Einhängen angefertigt, in den meisten Fällen erscheint es aber alsdann zweckmässiger, einen Dampfkessel mit gespannten Dämpfen einzurichten von $^1/_2$ bis 1 Atmosphäre Ueberdruck, namentlich wenn im Winter in den benachbarten Localen Dampfheizung benutzt werden kann. Man leitet dann durch kupferne mit Hähnen zum Abstellen versehene Röhren den Dampf nach den kupfernen Kesseln, auf welche Pfannen, Kessel, Destillirblasen luftdicht aufgeschraubt werden können. Der Dampf circulirt zwischen der inneren Wandung des kupfernen Mantels und der äusseren des eingehängten und aufgeschraubten Gefässes. Ein Rohr an der tiefsten Stelle des Mantels führt das condensirte Wasser nach dem Kessel zurück. Die kupfernen Mäntel pflegt man mit fassähnlichen Hüllen zu umgeben, wodurch dieselben nicht allein eine feste Aufstellung erhalten, sondern auch gegen Abkühlung geschützt werden. Die Leitungsröhren sollte man stets mit schlechten Wärmeleitern umwickeln, am besten mit festgeflochtenen Strohseilen, welche man mit Lehm dick einreibt und möglichst dicht auf die Röhren wickelt. Man überstreicht sie dann mit Lehm, der mit viel Kuhhaar vermengt ist, glättet mit einem nassgemachten Holze und überstreicht nach dem Trocknen mit in Terpentinöl aufgelöstem Asphalt oder auch mit dünnem Theer. Solche Einrichtungen findet man auch in manchen grösseren Laboratorien der polytechnischen Schulen und Universitäten. Sie sind je nach den gegebenen Anforderungen zu verschiedenartig construirt, und können nur in Maschinenfabriken oder von erfahrenen Kupferschmieden hergestellt werden, denen man die technische Ausführung selbständig überlassen kann, weshalb ein näheres Eingehen auf Einzelheiten hier nicht weiter erforderlich scheint. *V.*

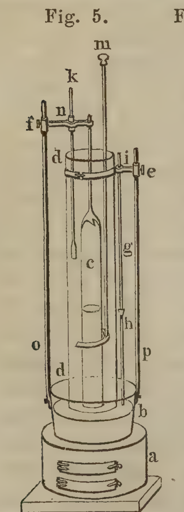
Dampfbad s. unter Bäder Bd. II, 1, S. 611.

Dampfdichte, Ermittelung derselben für starre und tropfbarflüssige Stoffe. Das specifische Gewicht der Gase und Dämpfe ist eine der wichtigsten Eigenschaften der Körper, nicht nur um verschiedenartige Substanzen von einander zu unterscheiden, sondern auch wegen der wichtigen theoretischen Folgerungen, die sich daraus ableiten lassen. In der That beruht die Feststellung des Molekulargewichts der flüchtigen Körper, wie wir später genauer nachweisen werden, nach der neueren Theorie hauptsächlich (wenn nicht einzig und allein) auf der Kenntniss der Dampfdichte derselben.

Es giebt hauptsächlich zwei Methoden zur Bestimmung der Dampfdichte der unzersetzt flüchtigen starren oder tropfbar flüssigen Körper, die ihrem Wesen nach in dem Begriffe von Dichtigkeit begründet sind. Bei der einen misst man das Volum des Dampfes, in welchen eine bestimmte Gewichtsmasse eines Körpers unter einem bestimmten Druck und bei einer bestimmten Temperatur übergegangen ist (Gay-Lussac), und bei der zweiten wägt man den Dampf, der ein Glasgefäss von bestimmtem Volum unter bestimmtem Druck und bei bestimmter Temperatur ausfüllt (Dumas). Bei beiden bestimmt man die Dichtigkeit der Dämpfe mehr oder weniger entfernt vom Maximum ihrer Spannkräfte, und führt sie durch Rechnung (1) auf die im Maximum der Spannkraft oder jede andere verlangte zurück.

Die Gay-Lussac'sche Methode ist folgende[1]). Man nimmt ein weites, an einem Ende verschlossenes und genau graduirtes Glasrohr (Fig. 5), füllt es mit darin ausgekochtem Quecksilber, stellt es umgekehrt in einen mit Quecksilber zum Theil gefüllten Behälter, lässt dann eine gewogene Menge der zu verdampfenden Flüssigkeit in einem vor der Lampe ausgeblasenen Kügelchen von dünnem Glase (Fig. 6) in dem Quecksilber der Röhre aufsteigen, umgiebt diese Röhre mit einem noch weiteren, ganz offenen und unten in das Quecksilber des Behälters gestellten Glascylinder, füllt den Zwischenraum beider mit Wasser, Oel oder einer andern klaren schwer oder gar nicht siedenden Flüssigkeit, steckt in diese ein Thermometer und erwärmt nun den ganzen Apparat langsam durch einen darunter gestellten Ofen, bis er die verlangte Temperatur angenommen hat. Bei einem gewissen Punkte platzt das Kügelchen, welches die Flüssigkeit eingeschlossen enthielt, und der sich sogleich ausbreitende Dampf derselben drückt das Quecksilber in der Röhre herab. Man hat nun dafür zu sorgen, dass der letzte Rest der Flüssigkeit vollständig verdampft sei, und dies wird erreicht, entweder indem man die Temperatur etwas über den Punkt erhöht, bei welchem die Flüssigkeit an freier Luft sieden würde, oder besser, indem man die Temperatur nur auf diesen Punkt bringt, und dagegen den inneren Druck durch Herausziehen der Röhre ein wenig geringer als den atmosphärischen macht, so dass der Quecksilber-

Fig. 5. Fig. 6.



[1]) Biot, Traité de physique. T. I, p. 291.

spiegel innen etwas höher steht als aussen. Dann misst man diesen Niveauunterschied, und den Druck der Atmosphäre, ferner die Temperatur und das Volumen des Dampfes. Es bezeichne nun h den Niveauunterschied, H den Barometerstand (beide nach Reduction auf 0°), V das Volumen des Dampfes in Cubikcentimetern, k den Ausdehnungscoëfficienten der Gase (0,003665), P das Gewicht der verdampften Flüssigkeit in Grammen. Da die Dampfdichte das Verhältniss zwischen dem Gewicht eines gewissen Volumens des Dampfes und dem Gewicht desselben Volumens atmosphärischer Luft bei gleichem Druck und derselben Temperatur ist, so berechnet sich die Dampfdichte in folgender Weise. Nach der obigen Bestimmung nimmt das Gewicht P der zu untersuchenden Substanz bei dem Druck $(H - h)$ und der Temperatur t ein Volumen von V Cubikcentimeter ein; das Gewicht eines gleichen Volumens Luft unter denselben Verhältnissen berechnet sich gleich $\frac{0,0012932\ V.(H-h)}{(1+kt).760}$ und mithin die Dampfdichte

$$= \frac{P}{\frac{0,0012932\ V.(H-h)}{(1+kt).760}} = \frac{P.(1+kt).760}{0,0012932\ V.(H-h)}.$$

Die Ausführung des obigen Versuchs ist nur für Temperaturen unter 100° C. praktisch, weil das Wasser fast die einzige Flüssigkeit[1]) ist, womit man den offenen Cylinder füllen kann, ohne dass die Durchsichtigkeit beim Erwärmen zu sehr beeinträchtigt wird.

Natanson[2]) hat, um auch für höhere Temperaturen nach demselben Princip die Dampfdichte bestimmen zu können, den Gay-Lussac'schen Apparat in der Weise modificirt, dass er statt des Wassers von aussen durch Kohlen erhitzte Luft (eine Art Luftbad) anwendet. Obgleich nun, wie die Versuche von Natanson zeigen, sich hierbei bis zur Temperatur von 220° C. die Dampfdichten mit hinlänglicher Genauigkeit ermitteln lassen, so ist doch für solche höhere Temperaturen im Allgemeinen das folgende Verfahren wegen der Leichtigkeit der Ausführung und der Einfachheit der Apparate vorzuziehen.

Verfahren von Dumas. Man gebraucht hierzu einen 250 bis 500 C. C. fassenden Glasballon, den man in eine gebogene und oben offene Spitze vor der Lampe auszieht (Fig. 7). Er wird durch Erwärmen und wiederholtes Auspumpen der Luft erst getrocknet und hierauf mit trockener Luft gefüllt gewogen, wobei man die Temperatur t der Luft in der Wage und den Barometerstand b (in Millimetern) bemerkt. Man bringt hierauf eine genügende Menge (etwa 5 bis 10 Grm.) des zu untersuchenden Körpers in den Ballon, befestigt ihn an dem Halter (s. Fig. 8 a. f. S.) und erhitzt ihn in einer eisernen, mit Oel, Chlorzink, Paraffin, Glycerin oder anderen wenig flüchtigen Flüssigkeiten oder auch mit schmelzbaren Metalllegirungen gefüllten Wanne (s. Fig. 9 a. f. S.), am einfachsten über Kohlenfeuer. Ein in das Bad getauchtes Thermometer zeigt die Temperatur desselben an, man hat hierbei durch Umrühren der Flüssigkeit eine gleichmässige Erwärmung herbeizuführen und zu-

Fig. 7.

[1]) Es wäre vielleicht nicht unzweckmässig, für Temperaturen bis 170° C. sich des wasserhellen Glycerins zu bedienen. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 301.

letzt die Temperatur, bei welcher man die Bestimmung der Dampfdichte vornehmen will, einige Zeit constant zu erhalten. Mit einer kleinen Weingeistlampe erwärmt man bei Beendigung des Versuchs die aus dem Oelbad hervorragende Spitze des Ballons und schmilzt sie sogleich mit dem Löthrohr zu. Man bemerkt die Temperatur des Bades t' und den Stand des Barometers b'.

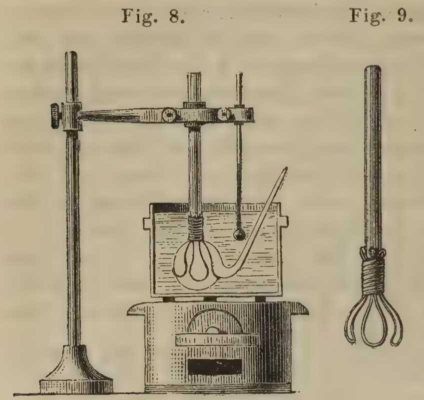


Fig. 8. Fig. 9.

Der Ballon wird jetzt aus dem Bad entfernt, sorgfältig gereinigt und nach dem Erkalten gewogen, wobei man nahezu dieselbe Temperatur und den nämlichen Barometerstand, wie bei der früheren Wägung des Ballons, einzuhalten sucht. Zweckmässig ist es, einen dem gebrauchten möglichst gleichen aber zugeschmolzenen Ballon als Tara bei der ersten und zweiten Wägung anzuwenden, in welchem Falle man von Veränderungen in Temperatur und Druck unabhängig ist. Es ist nun zunächst der Rauminhalt des Ballons zu ermitteln, so wie zu sehen, ob und wie viel Luft darin zurückgeblieben ist. Man ritzt daher die ausgezogene Spitze des Ballons mit einer Feile, und bricht sie hierauf unter Quecksilber ab. Das Quecksilber dringt sogleich in den Ballon ein und füllt ihn, wenn keine Luft vorhanden ist, vollständig an. Man wägt nun entweder den mit Quecksilber gefüllten Ballon, oder man misst das Quecksilber, indem man es in eine graduirte Glasglocke auslaufen lässt. War dagegen in dem Ballon etwas Luft zurückgeblieben, so fügt man zuerst aus einer graduirten Pipette so viel Quecksilber hinzu, bis die Luft vollständig durch Quecksilber verdrängt ist, und notirt das Volumen v des letzteren.

Wir haben hiermit, zuerst unter der Voraussetzung dass keine Luft zurückgeblieben sei, die zur Berechnung der Dampfdichte nothwendigen Bestimmungen erhalten, nämlich:

P das Gewicht (in Grammen) des mit Luft bei der Temperatur t und dem Barometerstand b gefüllten Ballons;

P' das Gewicht des mit Dampf bei der Temperatur t' und dem Barometerstand b' gefüllten Ballons;

V den Rauminhalt (in C. C.) des Ballons bei der Temperatur t.

Es berechnet sich nämlich das Gewicht p der atmosphärischen Luft bei der Temperatur t und dem Drucke b zu

$$p = 0{,}0012932\, V \cdot \frac{1}{1 + 0{,}003665\, t} \cdot \frac{b}{760}.$$

Das Gewicht des leeren Glases ist also $P - p$, und das Gewicht des Dampfes $P' - (P - p)$. Das Volumen des Dampfes ist ferner, wenn k den Ausdehnungscoëfficienten des Glases bezeichnet (welcher im Mittel zu 0,000026 anzunehmen ist), $V' = V(1 + kt')$.

Das Volumen V' des untersuchten Dampfes bei der Temperatur t' und dem Barometerstand b' wiegt also $P' - (P - p)$; das Gewicht eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft berechnet sich zu

$$0{,}0012932\ V(1+kt')\ \frac{1}{1+0{,}003665\ t'}\cdot\frac{b'}{760}$$

und die Dampfdichte ist daher

$$\frac{P'-(P-p)}{0{,}0012932\ V(1+kt')\ \frac{1}{1+0{,}003665\ t'}\cdot\frac{b'}{760}}.$$

War dagegen in dem Ballon etwas Luft zurückgeblieben, deren Volumen v, wie oben angegeben, bei dem Barometerstand b'' und der Temperatur t'' ermittelt wurde, so beträgt das Gewicht dieser Luft

$$p'=0{,}0012932\ v\cdot\frac{1}{1+0{,}003665\ t''}\cdot\frac{b''}{760}.$$

Das Gewicht des Dampfes in dem Ballon ist daher nur $P'-(P-p)-p'$; und das Volumen der zurückgebliebenen Luft bei der Schliessung desselben betrug: $v'=v\ \frac{1+0{,}003665\ t'}{1+0{,}003665\ t''}\cdot\frac{b''}{b'}$.

Das Volumen des Dampfes ist hiernach $V(1+kt')-v'$ und das Gewicht eines gleichen Volumens Luft unter denselben Bedingungen des Drucks und der Temperatur

$$0{,}0012932\,[V(1+kt')-v']\cdot\frac{1}{1+0{,}003665\ t'}\cdot\frac{b'}{760}.$$

Die Dampfdichte daher:

$$\frac{P'-(P-p)-p'}{0{,}0012932\,[V(1+kt')-v']\cdot\frac{1}{1+0{,}003665\ t'}\cdot\frac{b'}{760}}.$$

Es ist besser, wenn nur sehr wenig oder keine Luft in dem Ballon zurückbleibt, indem hierdurch nicht nur die Rechnung vereinfacht wird, sondern auch kleine Fehlerquellen vermieden werden. Für Temperaturen über 300° C. treten bei diesem Verfahren verschiedene Umstände ein, welche die Ausführung schwierig und die Resultate weniger genau machen. Ein Oelbad fängt hierbei an gefährlich zu werden, und Metalllegirungen sind kostbar und weniger leicht zu handhaben; die Quecksilberthermometer fangen an unzuverlässig und bald ganz unbrauchbar zu werden, während Luftthermometer umständlicher sind.

L. Playfair[1]) und Wanklyn haben sowohl die Methode von Gay-Lussac als auch die von Dumas in der Weise modificirt, dass man die Dampfdichte flüchtiger Körper selbst bei Temperaturen unter dem Siedepunkt derselben ermitteln kann. Wir können hier nur das Princip der veränderten Methoden kurz angeben. Sie vermischen nämlich den zu bestimmenden Dampf mit einem grossen Ueberschuss eines permanenten Gases (atmosphärische Luft, Wasserstoff-, oder Stickstoffgas), wobei der Dampf selbst in niederen Temperaturen nahezu den normalen Ausdehnungscoëfficienten der Gase (0,003665) zeigt. Zum Verständniss der Ausführung der Versuche wird es hinreichen, wenn wir angeben, dass bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren der graduirte Cylinder erst mit Wasserstoffgas zum Theil gefüllt wird, dessen Volum bei bekannter Temperatur und Druck genau gemessen wird, worauf man in einem Kügelchen eine gewogene Menge des zu untersuchenden Körpers einführt. Durch Erwärmen wird er in Dampf ver-

[1]) Transact. of R. Soc. Edinb. Vol. XXII, Pars. III.

wandelt, und das Volum, welches Wasserstoff und Dampf zusammen einnehmen, nebst Druck und Temperatur gemessen. Zieht man von dem gemessenen Volum das des permanenten Gases ab, nachdem man es auf letzteren Druck und Temperatur reducirt, so bleibt als Rest das Volum des Dampfes dessen Gewicht bekannt ist. Man hat hiermit die zur Berechnung der Dampfdichte nöthigen Angaben.

Dem Dumas'schen Verfahren entsprechend leiten Playfair und Wanklyn einen Strom trockenen Wasserstoffgases durch die Flüssigkeit, deren Dampfdichte zu bestimmen ist, lassen den mit Dampf gemischten Gasstrom durch einen in warmes Wasser getauchten Glasapparat streichen, schmelzen die dünnen Enden desselben mit dem Löthrohr zu, und indem sie eine Spitze unter Wasser abbrechen, ermitteln sie die Menge des durch die Condensation des Dampfes eintretenden Wassers. Zuletzt wird der ganze Apparat mit Wasser angefüllt, dessen Menge abermals zu bestimmen ist. Wenn endlich noch das Gewicht des trockenen und mit Luft gefüllten Apparates bekannt ist, so hat man in den vorher gefundenen Angaben das Gewicht des Dampfes und das Volum desselben bei gemessenem Barometer- und Thermometerstand, woraus die Dampfdichte zu berechnen ist.

Auch Hofmann[1]) hat eine Modification des Gay-Lussac'schen Verfahrens kurz angedeutet, die er später ausführlich beschreiben will. Sie besteht wesentlich darin, dass er den Dampf im geschlossenen Schenkel einer Uförmig gebogenen einer Gay-Lussac'schen Bürette ähnlichen Röhre entwickelt, welche in einem mit erhitztem Paraffin gefüllten Kupfercylinder steht, und das Volum desselben aus dem Gewicht des aus dem anderen Schenkel ausgetriebenen Quecksilbers ermittelt.

Mitscherlich[2]) hat eine Anzahl von Bestimmungen der Dampfdichte von schwer flüchtigen Substanzen nach einem Verfahren ausgeführt, das bis zu Temperaturen von 500° C. ziemlich genaue Resultate giebt, übrigens wegen der Anwendung von Glasgefässen hiebei seine Grenze hat.

In neuerer Zeit haben Deville[3]) und Troost eine Methode der Dampfdichtebestimmung angegeben, die selbst bei Temperaturen bis 1040° C. sehr genaue Resultate ergab. Das Verfahren hat mit dem von Dumas Manches gemeinsam; für niedere Temperaturen, bis zu 440° C., wenden sie gleichfalls Ballons aus schwer schmelzbarem Glase an, für höhere Temperaturen aber Ballons von Porcellan[4]), deren Capacität etwa 300 C.C. beträgt. Der Hals des Ballons ist etwa 110 Millimeter lang und hat einen inneren Durchmesser von 4 Millimetern. Das Ende des Halses lässt sich durch einen kleinen Kegel von Porcellan beinah genau verschliessen, und er wird bei Beendigung des Versuchs durch ein Knallgasgebläse erhitzt, so dass er die Oeffnung hermetisch verschliesst.

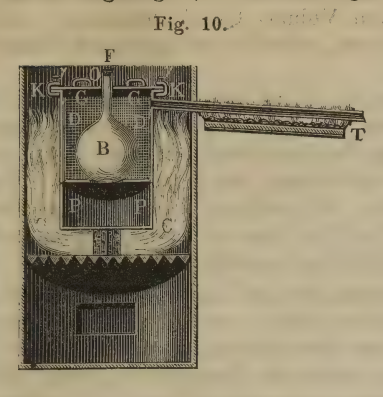
Die wesentlichste Veränderung des Dumas'schen Verfahrens beruht in der Anwendung von Dämpfen schwer flüchtiger Körper zur Erlangung einer constanten Temperatur. Der Apparat von Deville und Troost besteht aus einem guss- oder schmiedeeisernen Cylinder von 22 Centimeter Höhe und 12 Centimeter Durchmesser. Am einfach-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Supplementband I, S. 10. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXIX, S. 203. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T LVIII, p. 257; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 42; Chem. Centralbl. 1859, S. 852. — [4]) Die cubische Ausdehnung des Porcellans von Bayeux wurde durch den Versuch zu 0,0000108 für 1° C. gefunden.

sten wird eine Quecksilberflasche oben abgeschnitten und der Rand horizontal umgebogen, wie *K* in Fig. 10 zeigt. Eine 3 bis 4 Meter dicke Eisenplatte *GG*, die in der Mitte durchbohrt ist, lässt sich mittelst der Schrauben $\gamma\gamma$ dicht darauf pressen. Innerhalb des eisernen Gefässes steht ein cylindrisches Diaphragma *DD* etwa 10 Centimeter über dem Boden auf eisernen Trägern, wodurch die Strahlung der Wand auf den Ballon verhindert wird. Auf denselben Träger *P* lässt sich auch ein eiserner Ring anbringen, auf dem der Ballon bei dem Versuch ruht. Eine eiserne Röhre *T* geht möglichst weit oben aus der eisernen Flasche und dient zur Ableitung der Dämpfe, die sich darin condensiren und die entstandene Flüssigkeit abfliessen lassen.

Fig. 10.



Wenn man Quecksilber anwendet, so lässt sich eine grosse Gasflamme, die den Apparat bis zur halben Höhe umspült, zum Erhitzen benutzen, für Schwefel, Kadmium und Zink muss man aber Kohlenfeuer, und für letztere ziemlich weite Oefen gebrauchen. Vom Quecksilber braucht man etwa 4 bis 5 Kilogrm., vom Schwefel 500 bis 600 Grm., vom Kadmium oder Zink 3 Kilogrm. Vom Quecksilber destillirt man bei jeder einzelnen Operation etwa 1 bis 2 Kilogrm., vom Schwefel 200 bis 300, vom Kadmium 300 bis 400, vom Zink 500 Grm. über. Die Ausführung des Versuchs ist im Wesentlichen der früher beschriebenen ähnlich.

Bei der Bestimmung der Dampfdichte flüchtiger Substanzen im Quecksilberdampf wird die Temperatur desselben zu 350° C. angenommen, die des Schwefeldampfes zu 440° C., die des Kadmiumdampfes zu 860° C., die des Zinkdampfes zu 1040° C. Da übrigens mittelst der Dämpfe constante Temperaturen erhalten werden, so ist es nicht einmal nothwendig, die Temperatur zu bestimmen; es genügt, dasselbe Gefäss einmal mit dem zu untersuchenden Körper und ein zweites Mal mit Luft (oder einem Stoff von bekannter Dampfdichte, wobei Deville Jod vorzieht) gefüllt, in demselben Dampfbad zu erhitzen und zu wägen. Das Verhältniss der Gewichte der Dämpfe, auf gleichen Druck reducirt, giebt dann unmittelbar das Verhältniss der Dampfdichten. Auf diese Weise fanden Deville und Troost folgende Dampfdichten:

Aluminiumchlorid	9,35	bei 350° und 440° C.
Aluminiumbromid	18,62	„ 440°
Aluminiumjodid. .	27	„ 440°
Ammoniumchlorid	1,0	„ 1040°
Eisenchlorid. . . .	11,39	„ 440°
Kadmium	3,94	„ 1040°
Phosphor.	4,5	„ 1040°
Schwefel	2,21 bis 2,30	„ 860° bis 1040° C.
Selen	6,37	„ 1040°
	7,67	„ 860°
Zirkonchlorid . . .	8,15	„ 440°

Regnault[1]) bestimmt die Dichtigkeit von wenig flüchtigen Substanzen, indem er die Gewichte eines bestimmten Volumens derselben mit dem Gewicht eines bekannten Volums Quecksilberdampf vergleicht, oder nur das Gewicht bestimmt, welches ein bekanntes Volum erfüllt.

Bei allen Dampfdichtebestimmungen ist es von der grössten Wichtigkeit, dass die Temperatur, bei der sie vorgenommen werden, hinreichend hoch über dem Siedepunkt der betreffenden Körper liegt, so dass die Dämpfe den Ausdehnungscoëfficienten der Gase besitzen. Es zeigt sich dies deutlich dadurch, dass bei niederen Temperaturen die Dampfdichte grösser gefunden wird als bei höheren Temperaturen, und erst bei einer gewissen Grenze dieselbe eine constante Zahl erreicht.

So fand Cahours[2]) für die Dampfdichte der Essigsäure bei 125° C. 3,108, bei 200° = 2,248; bei 250° bis 336° C. = 2,08; sie wird daher erst bei 240° C., oder 120° C. über dem Siedepunkt derselben, constant. Bei anderen Körpern erreicht jedoch die Dampfdichte schon 20° bis 40° C. über dem Siedepunkt einen constanten Werth (z. B. Alkohole, Aether u. a.). Die Dampfdichte des Schwefels wurde früher zu 6,51 bis 6,90 bei etwa 500° C. gefunden; bei 860° C. wurde sie von Deville zu 2,23 bestimmt und dieser Werth blieb auch selbst bei 1040° C. unverändert.

Beziehungen zwischen der Dampfdichte und dem Atomgewichte der Stoffe. Wie bekannt, vereinigen sich alle Gase in einfachen Raumverhältnissen mit einander, und es muss daher zwischen dem specifischen Gewicht der Körper im Gas- oder Dampfzustande und dem Atom- oder Aequivalentgewicht derselben eine einfache Relation bestehen. Man kann diese Beziehung in verschiedener Weise ausdrücken. Multiplicirt man das Atomgewicht (oder Aequivalentgewicht) eines Körpers mit dem specifischen Gewicht des Wasserstoffs (0,0693), und ist das Product gleich der Dampfdichte des Körpers, so bildet das Atomgewicht desselben 2 Volume (soviel wie H); ist das Product dagegen doppelt so gross als die Dampfdichte, so bildet das Atomgewicht 4 Volume; ist es endlich halb so gross als die Dampfdichte, so bildet die durch das Atomgewicht dargestellte Menge 1 Volumen (Ampère).

So ist für das Sauerstoffgas das Product $8 \times 0,0693 = 0,5544$ der halben Dampfdichte des Sauerstoffs entsprechend $\left(\frac{1,1088}{2} = 0,5544\right)$ das Atom des Sauerstoffs (8 Gew.-Thle.) bildet also 1 Volumen. Für das Ammoniakgas hat man $(14 + 3) . 0,0693 = 1,178$, entsprechend der doppelten Dampfdichte $(0,589 \times 2)$; das Atom des Ammoniaks (17) bildet daher 4 Volume. Für das Cyan ($C_2N = 26$) hat man $26 . 0,0693 = 1,801$, welche Zahl gleich der Dampfdichte des Cyangases ist, so dass C_2N also 2 Vol. bildet.

Eine andere Berechnungsweise ist schon in dem Art. Atomvolumen (Bd. II, 1, S. 529) angegeben worden. Dividirt man nämlich das Atomgewicht eines Körpers durch die Dampfdichte desselben, so drückt der Quotient die relative Anzahl der in dem Atomgewicht enthaltenen Volumeinheiten aus. Man findet hierbei: für Sauerstoffgas

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXIII, p. 53.
[2]) Compt. rend. de l'Acad. T. XIX, p. 771 et T. XX, p. 51.

$\frac{8}{1,1088} = 7,22$, für Wasserstoffgas $\frac{1}{0,0693} = 14,44$, für Chlorwasserstoffgas $\frac{36,5}{1,264} = 28,88$.

Nimmt man daher das von 8 Gew.-Thln. (1 Aeq.) Sauerstoff gebildete Volumen als Einheit an, so nimmt 1 Aeq. Wasserstoff 2 Volume, und 1 Aeq. Chlorwasserstoff 4 Volume ein. In neuerer Zeit wird dagegen häufig das von 1 Aeq. Wasserstoff gebildete Gasvolumen (14,44) zur Einheit gewählt; in diesem Falle werden die früher als 4volumig betrachteten Gase oder Dämpfe 2volumig, und die früher 1volumig genannten Gase werden $^1/_2$volumig.

Zur Berechnung der theoretischen Dampfdichte eines Körpers ist es nothwendig, dass sein Atomgewicht (Aequivalent) sowie die relative Anzahl der von dem Atom gebildeten Volume in Gasform bekannt sei. Letzteres lässt sich auch bei nur annähernd genau bekannter Dampfdichte, wie folgendes Beispiel zeigt, ermitteln. Die Dichtigkeit des Cyangases ergab der Versuch = 1,86; das Aequivalent (C_2N) bildet mithin $\frac{26}{1,86} = 13,9$ Volume. Hierdurch ist eine Condensation auf 2 Atomvolume oder 14,44 Volume angezeigt und es berechnet sich daher die theoretische Dichtigkeit zu $\frac{26}{14,44} = 1,801$.

Man hat früher gewöhnlich eine andere Berechnungsweise angewendet, welche jedoch umständlicher ist. Die Dampfdichte der wasserfreien Schwefelsäure SO_3 wäre z. B. = (1 Vol. Schwefelgas = 2,213 + 3 Vol. Sauerstoffgas 3,324) 5,537. Wäre daher SO_3 auf 1 Volumen condensirt, so müsste die Dampfdichte 5,537 betragen; bei einer Condensation auf 2 Volume wäre sie = 2,769; bei der Condensation auf 4 Volume dagegen = 1,384. Der Versuch ergab die Dampfdichte annähernd = 2,9, woraus sich ergiebt, dass die Schwefelsäure SO_3 im Dampfzustande 2 Volume bildet, und ihre berechnete Dampfdichte beträgt daher 2,769.

Man kann hierbei selbst solche Stoffe mit in die Berechnung einziehen, deren Dampfdichte sich, weil sie überhaupt nicht oder nicht unzersetzt flüchtig sind, durch den Versuch nicht ermitteln lässt.

Die Aequivalente des Sauerstoffs und Kohlenstoffs verhalten sich zu einander wie 8 : 6, die Dampfdichte des Sauerstoffs verhält sich daher zu der des Kohlenstoffs ebenfalls entweder wie 8 : 6, wenn 1 Aeq. Kohlenstoff im Dampfzustande dasselbe Volumen einnimmt wie 1 Aeq. Sauerstoff, oder wie 8 : 3, wenn der Kohlenstoffdampf den doppelten Raum einnehmen würde. In ersterem Falle (wenn C = 6 Gew.-Thln. 1 Aequivalentvolumen bildet) ist also die Dampfdichte des Kohlenstoffs auf Luft = 1 bezogen $\frac{6 \,.\, 1,1088}{8} = 0,8316$; im zweiten Falle (wenn C = 6 Gew.-Thle. 2 Aequivalentvolume bildet) wäre die Dampfdichte des Kohlenstoffs halb so gross, = 0,4158. Für die Berechnung der Dampfdichte der Kohlenstoffverbindungen ist es gleichgültig, welches Aequivalentvolumen dem Kohlenstoffdampf zukommen mag. Es sei die Dampfdichte des Alkohols $C_4H_6O_2$ zu berechnen; man hat hier: C_4 (= 4 Vol. von 8,316 Gewicht), H_6 (= 12 Vol. oder $12 \times 0,0693$) und O_2 (2 . 1,1088) = 6,3756. Da die durch den

Versuch gefundene Dampfdichte des Alkohols 1,602 beträgt, so bildet 1 Aeq. Alkohol im Dampfzustande 4 Volume, und die theoretische Dampfdichte desselben berechnet sich daher zu = 1,5939.

In neuerer Zeit ist wiederholt der Vorschlag gemacht worden, für die Dampfdichte nicht das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft, sondern das des Wasserstoffgases = 1 zu setzen. Man erreicht hierbei den Vortheil, dass die Dampfdichte der Körper entweder durch dieselben Zahlen wie die Atomgewichte (für $\bar{H}$ = 1) ausgedrückt ist, oder dass beide in einem sehr einfachen Verhältniss stehen.

Da die Gewichte gleicher Volume Luft und Wasserstoffgas sich wie 1 : 0,0693 zu einander verhalten, so ist das specifische Gewicht der Luft daher, wenn das des Wasserstoffgases = 1 gesetzt wird, = 14,44. Man braucht daher, um eine bekannte Dampfdichte für Luft = 1, auf die Dampfdichte für Wasserstoff = 1 zu reduciren, diese nur mit 14,44 zu multipliciren. Das Product, welches man hierbei erhält, ist entweder nahezu gleich dem Atomgewicht des Körpers, oder doppelt so gross, oder halb so gross als dieses. Im ersteren Falle bildet das Atomgewicht des Körpers 2 Volume, im zweiten Falle 1 Volumen, im letzten Falle 4 Volume. Beispielsweise führen wir an:

	Specif. Gewicht Luft = 1.	Specif. Gewicht Wasserstoff = 1.	Atomgewicht (Aequivalente.)
Sauerstoff	1,108	1,108 . 14,44 = 16	8 (1 Vol.)
Schwefel	2,216	2,213 . 14,44 = 32	16 (1 Vol.)
Stickstoff	0,969	0,969 . 14,44 = 14	14 (2 Vol.)
Chlor	2,458	2,458 . 14,44 = 35,5	35,5 (2 Vol.)
Cyan ($C_2\bar{N}$)	1,801	1,801 . 14,44 = 26	26 (2 Vol.)
Wasser ($\bar{H}O$)	0,623	0,623 . 14,44 = 9	9 (2 Vol.)
Chlorwasserstoff	1,264	1,264 . 14,44 = 18,25	36,5 (4 Vol.)
Ammoniak	0,589	0,589 . 14,44 = 8,5	17 (4 Vol.)
Essigsäure	2,078	2,078 . 14,44 = 30	60 (4 Vol.)

Wir haben im Vorhergehenden nur solche Körper erwähnt, deren Atom oder Aequivalent im Dampfzustande 1, 2 oder 4 Volume einnimmt, wie dies bei der überwiegend grössten Anzahl der flüchtigen Substanzen durch den Versuch festgestellt ist. Es ist nun zwar sehr zweifelhaft, ob es Körper giebt, deren Atom 3 Volume Dampf bildet (für die chlorige Säure $\bar{Cl}O_3$ wird gewöhnlich diese Condensation angenommen), aber wir kennen eine kleine Anzahl von Körpern, bei denen der Versuch eine Condensation auf 8 oder 6 Volume ergeben hat. Der Quotient der Division der Dampfdichte in das Atomgewicht ist in diesen Fällen nahezu 6 . 7,22 = 43,32 oder 8 . 7,22 = 57,76, so z. B.:

	Atomgewicht.	Dampfdichte.	Quotient.
Ammoniumchlorür	53,5	0,89 bis 1,0	53 bis 60 (8 Vol.)
Ammoniumcyanür	44	0,802	55 (8 Vol.)
Ammoniumsulfhydrat . .	51	0,901	57 (8 Vol.)
Phosphorperchlorid . . .	208,5	3,654	57 (8 Vol.)
Ammoniumsulfür $\bar{N}\bar{H}_4S$.	34	0,785	43,3 (6 Vol.)
Perchlormethyläther $C_4\bar{Cl}_6O_2$	253	4,43	57 (8 Vol.)

Ebenso zeigen, nach Bineau, die Verbindungen $PH_3 . HI$ und $PH_3 . HBr$ eine Condensation auf 8 Volume.

Schon Gerhardt[1]) hat hinsichtlich der anomalen Condensation des Perchlormethyläthers darauf hingewiesen, dass derselbe in der Wärme in zwei verschiedene Moleküle zerfalle, von welchen jedes 4 Volume Dampf bildet, nämlich $C_4 Cl_6 O_2 = C_2 Cl_4 + C_2 O_2 Cl_2$, wie eine ähnliche Spaltung für den Perchloräthyläther ($C_8 Cl_{10} O_2$ giebt $C_4 Cl_6$ und $C_4 Cl_4 O_2$) nachgewiesen wurde.

Auch Bineau[2]) und neuerdings Kopp[3]), Kekulé[4]) und Cannizzaro haben es bei einigen der obigen Körper für wahrscheinlich gehalten, dass die anomale Condensation daher rühre, dass man nicht den Dampf der unzersetzten Verbindung, sondern den ihrer Zersetzungsproducte gemessen habe. In vielen Fällen vereinigen sich die durch Spaltung in der Hitze entstandenen Producte beim Abkühlen wieder zu der ursprünglichen Verbindung, so dass das wirkliche Stattfinden einer Zersetzung nur schwierig nachweisbar sein wird, indem scheinbar die Verbindung unzersetzt sich verflüchtigt. In einigen Fällen erfolgt jedoch die Wiedervereinigung der in der Hitze getrennten Bestandtheile so langsam, dass man jeden für sich erhalten kann. So zerlegt sich das Teträthylammoniumjodür, $C_{16} H_{20} N I$, in Triäthylammin, $C_{12} H_{15} N$, und Aethyljodür, $C_4 H_5 I$, die beide nur allmälig wieder zu Teträthylammoniumjodür zusammentreten.

In analoger Weise kann man bei dem Salmiak und anderen Körpern ein Zerfallen in der Hitze annehmen:

$NH_4 Cl$ (8 Vol.) $=$ NH_3 (4 Vol.) $+$ HCl (4 Vol.)
$NH_5 S_2$ (8 Vol.) $=$ NH_3 (4 Vol.) $+$ $2 HS$ (4 Vol.)
$NH_4 S$ (6 Vol.) $=$ NH_3 (4 Vol.) $+$ HS (2 Vol.)
$NH_3 . CO_2$ (6 Vol.) $=$ NH_3 (4 Vol.) $+$ CO_2 (2 Vol.)
PCl_5 (8 Vol.) $=$ PCl_3 (4 Vol.) $+$ $2 Cl$ (4 Vol.)

Eine sehr grosse Wichtigkeit erhält die Dampfdichte noch durch die Annahme des Ampère'schen Satzes, dass gleiche Raumtheile der gasförmigen Stoffe eine gleiche Anzahl von Molekülen[5]) enthalten Dieser Annahme zufolge ist durch das Verhältniss der Dampfdichten zugleich das Verhältniss der Molekulargewichte ausgedrückt, und es lässt sich mithin das relative Molekulargewicht aller unzersetzt flüchtigen Körper bestimmen. In der organischen Chemie ist dieser Satz von vielen Chemikern angenommen worden, weil in der That die nach ihm berechneten Molekulargewichte sehr zahlreicher Verbindungen mit den anderweitig ermittelten Molekulargewichten übereinstimmen. Bei allgemeiner Annahme desselben wäre es unabweisbar, die Dampfdichten der Körper auf den Wasserstoff als Einheit zu beziehen, vielleicht aber noch zweckmässiger, das specifische Gewicht des Wasserstoffs $= 2$ zu setzen, weil durch diese Zahl auch das Molekulargewicht des Wasserstoffs bezeichnet wird, wenn man das Atomgewicht desselben $= 1$ setzt. Das Molekulargewicht eines jeden Körpers und seine Dampfdichte würden hiernach durch dieselbe Zahl ausgedrückt sein.

A. S.

Dampfel. Beim Einteigen des Brotes wird gewöhnlich zuerst

[1]) Compt. rend. des trav. de chim. 1851, p. 112. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVIII, p. 434 et T. LXX, p. 272. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 390. — [4]) Ebendas. Bd. CVI, S. 143. — [5]) Als Molekül wird hierbei die kleinste für sich bestehende Menge eines Körpers bezeichnet.

das Gährungsmittel (Hefe oder Sauerteig) mit einem kleinen Theil des zum Verbacken bestimmten Mehls und etwas lauwarmem Wasser angemacht, und bleibt zur Einleitung der Gährung einige Stunden in der Wärme stehen, ehe ihm das übrige Mehl nach und nach einverleibt wird. Diese Masse heisst an manchen Orten Dampfel oder Mirschel.

Danait, $Fe_4As_3 . 2Fe_2S_3$ nach Hayes [1]) mit etwas Kobalt, ist wahrscheinlich nur eine kobalthaltige Varietät des Arsenkies, mit welchem er in Gestalt u. s. w. übereinstimmt. Dass das deutlich krystallisirte Mineral [2]) nicht der Formel des Arsenkies entspricht, liegt irgend vielleicht an der Analyse. Es findet sich im Gneiss bei Franconia in New-Hampshire in Nordamerika. *K.*

Danburit, $3CaO . SiO_3 + 3(BO_3 . SiO_3)$, nach den Analysen von J. L. Smith und Brush [3]), wurde auch früher von Shepard [4]) und von Erni [5]) jedoch mit abweichenden Resultaten analysirt, welche in Beimengungen ihre Ursache finden liessen [6]). Derselbe findet sich bei Danbury in Connecticut, bildet anorthische Krystalle, welche im Oligoklas oder Orthoklas [7]) eingewachsen, in Adern im Dolomit vorkommen und nach zwei sich unter 110° schneidenden Flächen deutlich spaltbar sind. Er ist blassgelb, glasglänzend, durchscheinend, spröde, hat die Härte = 7,0 bis 7,5 und das specif. Gewicht = 2,95 bis 2,97; schmilzt vor dem Löthrohre leicht, die Flamme grün färbend, und giebt mit Borax und Soda durchsichtige Gläser. *K.*

Dannemorit nannte Kenngott [8]) ein von A. Erdmann analysirtes faseriges bis strahliges Mineral, aus den Eisengruben von Dannemora in Schweden, welches 48,89 Kieselsäure, 38,21 Eisenoxydul, 8,46 Manganoxydul, 2,92 Magnesia, 0,73 Kalk, 1,46 Thonerde enthält und nahezu der Formel $4RO . 3SiO_3$ entspricht. Die Fasern oder Strahlen sind fest verwachsen, gelb- bis grünlich grau; das specif. Gewicht ist = 3,516 und das Mineral schmilzt vor dem Löthrohre, nachdem es schwarz geworden, zu einer dunklen Schlacke. *K.*

Daourit, syn. rother Turmalin.

Daphne. Von dieser Pflanze, Kellerhals oder Seidelbast, sind verschiedene Arten, aber nur unvollständig, untersucht. *D. Mezereum* enthält in den Samen scharfes fettes und scharfes ätherisches Oel (Celinsky). In der Rinde fanden C. G. Gmelin und Baer Daphnin, scharfes Harz, Wachs u. s. w. Die Rinde von *D. alpina* enthält dieselben Bestandtheile wie *D. Mezereum.* Enz fand in den Blüthen neben Daphnin wohlriechendes flüchtiges Oel, Gerbstoff, Wachs, Fett, Gummi, Eiweiss.

Daphnetin. Der Paarling des Daphnins. Formel: $C_{38}H_{14}O_{18}$. Von Zwenger [9]) (1860) entdeckt und untersucht [10]). Es bildet sich bei der Spaltung des Daphnins neben Zucker:

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. T. XXIV, p. 386. — [2]) Kenngott's Uebers. 1852, S. 99. — [3]) Sillim. Amer. Journ. T. XVI, p. 365. — [4]) Pogg. Annal. Bd. L, S. 182. — [5]) Sillim. amer. Journ. T. IX, p. 286. — [6]) Kenngott's Uebers. 1854, S. 109. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 456. — [8]) Dessen Uebers. 1855, S. 61. — [9]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 8. — [10]) Nach Pfaundler kann das Daphnetin der Zusammensetzung nach Acetyl-Quercetinsäure, $C_{34}H_{11}(C_4H_3O_2)O_{16}$, sein; diesen Körper künstlich darzustellen gelang nicht (Wien. Akad. Berichte Bd. XLIII, S. 485; Chem. Centralbl. 1861, S. 685).

$$\underbrace{C_{62}H_{34}O_{38}}_{\text{Daphnin}} + 4\,HO = \underbrace{C_{38}H_{14}O_{18}}_{\text{Daphnetin}} + 2\,(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Das Daphnetin bildet sich aus dem Daphnin bei der trockenen Destillation desselben, sowie beim Erhitzen mit wässerigen Säuren oder bei der Einwirkung von Emulsin, sowie auch durch Hefe, nur muss im letztern Falle Traubenzucker zugesetzt werden, um die Gährung zuerst einzuleiten, doch auch dann ist die Zersetzung hier immer noch unvollständig.

Zur Darstellung von Daphnetin aus Daphnin wird eine Lösung desselben in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure so lange gekocht, bis sie gelb geworden ist, man verdünnt dann mit Wasser, worauf sich beim Erkalten unreines Daphnetin abscheidet. Dieses wird in heissem Wasser gelöst, mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt; der gelbe gelatinöse Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser übergossen und heiss mit Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem kochenden Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Daphnetin ab.

Dieser Körper lässt sich auch aus dem alkoholischen Extract der Seidelbastrinde erhalten, wenn man dasselbe mit concentrirter Salzsäure übergiesst, und auf dem Sandbade bis zum vollständigen Verjagen der Salzsäure eindampft, worauf die kohlige Masse mit Wasser ausgekocht wird; beim Erkalten scheidet sich unreines Daphnetin ab, welches in der angegebenen Weise durch Behandlung mit Bleiessig und Schwefelwasserstoff gereinigt wird.

Man kann das Daphnetin auch durch trockene Destillation des Alkoholextracts der Seidelbastrinde erhalten; in dem Destillat finden sich kleine Krystallnadeln von unreinem Daphnetin, welche Umbelliferon beigemengt enthalten; sie werden in der angegebenen Weise durch Fällen mit Bleizucker gereinigt.

Das Daphnetin bildet feine nadelförmige klinorhombische Prismen, welche das Licht stark brechen. Es schmeckt schwach adstringirend, es löst sich leicht in kochendem Wasser, noch leichter in kochendem Alkohol, in Aether ist es nur wenig löslich. In der Wärme zeigt es einen angenehmen Geruch und schmilzt über 250° C. zu einer gelblichen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse; es sublimirt leicht schon unter dem Schmelzpunkte in einem Gasstrom, während es, in geschlossenen Räumen erhitzt, theilweise zersetzt wird.

Salzsäure löst das Daphnetin beim Erhitzen leicht ohne es zu zersetzen; concentrirte Schwefelsäure löst es in gelinder Wärme ohne Zersetzung; beim stärkeren Erhitzen wirkt sie zersetzend. Salpetersäure färbt es tief roth.

Reine und kohlensaure Alkalien lösen das Daphnetin mit gelber Farbe, die Lösung färbt sich an der Luft dunkler. Kalk- und Barytwasser geben gelbe Niederschläge, die sich auch an der Luft färben. Eisenoxydsalze färben das Daphnetin grün, die Farbe verschwindet auf Zusatz von freier Säure oder überschüssigem Eisenoxydsalz. Eisenoxydsalze bringen nur bei überschüssigem Daphnetin eine schwache grünliche Färbung hervor. Es reducirt die alkalische Kupferoxydlösung schon in der Kälte, ebenso das salpetersaure Silberoxyd.

Eine warme wässerige Lösung von Daphnetin giebt auf Zusatz von essigsaurem Blei einen schön hellgelben gelatinösen Niederschlag, der nach dem Austrocknen eine dunkelgefärbte in dünnen Schichten

mit gelbröthlicher Farbe durchscheinende spröde Masse giebt; ihre Zusammensetzung ist $4 PbO . C_{38} H_{10} O_{14}$; sie löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Essigsäure, von Salpetersäure wird sie roth. Beim Auskochen mit Wasser wird etwas Daphnetin entzogen, so dass eine bleireichere Verbindung bleibt. *Fe.*

Daphnin. Eine krystallisirbare stickstofffreie Substanz, zu den Glucosiden gehörend. Formel: $C_{62} H_{34} O_{18} + 8 HO$ (Zwenger). Vauquelin[1]) hatte zuerst aus der Rinde von *Daphne alpina* eine scharfe in Wasser lösliche flüchtige Substanz dargestellt, welche Berzelius Daphnin nannte.

C. G. Gmelin und Baer[2]) stellten dann zuerst den jetzt als Daphnin bezeichneten Körper dar, welchen Zwenger[3]) später genauer untersuchte. Er findet sich in der Rinde von *D. Mezereum*, etwas reichlicher noch in der von *D. alpina.*

Zur Darstellung von Daphnin wird das weingeistige Extract der Rinde von *D. Mezereum* oder *D. alpina* mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol behandelt, aus welcher Lösung Daphnin krystallisirt (Gmelin und Baer).

Zwenger verwendet frische Seidelbastrinde aus der ersten Blüthenzeit; er fällt die wässerige Lösung des weingeistigen Extracts zuerst mit Bleizucker, und dann das Filtrat mit überschüssigem Bleiessig, worauf die Masse längere Zeit gekocht wird. Der so entstandene Niederschlag wird nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft, wo das Daphnin für sich oder nach Zusatz von Alkohol krystallisirt.

Zur Darstellung des Daphnins lässt sich vortheilhaft die rückständige Rinde von der Bereitung des *Extr. mezerei aethereum* anwenden, da Daphnin in Aether unlöslich ist.

Das Daphnin krystallisirt in farblosen durchsichtigen rectangulären Prismen; es löst sich wenig in kaltem, reichlicher in warmem Wasser, leichter noch in Alkohol, besonders in der Siedhitze. In Aether ist es nicht löslich. Die heiss concentrirte wässerige Lösung schmeckt zuerst bitter, später adstringirend. Die Krystalle verlieren bei 100° C. ihr Krystallwasser. Beim stärkeren Erhitzen zeigt das Daphnin einen schwachen, an Cumarin erinnernden Geruch; es schmilzt, in ganz kleinen Quantitäten vorsichtig erhitzt, bei ungefähr 200° C. zu einer farblosen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrenden Masse; der Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt liegen aber sehr nahe zusammen, wenn daher nicht sehr vorsichtig erhitzt wird, so zeigen sich Dämpfe, der Rückstand bleibt dann nach dem Erkalten amorph, und giebt nun mit neutralem essigsauren Blei einen schönen gelben Niederschlag, und mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, weil er Daphnetin enthält. Beim Erhitzen in geschlossenen Räumen wird Daphnin zersetzt, es sublimirt Daphnetin, während Kohle zurückbleibt; an der Luft erhitzt verbrennt es mit leuchtender Flamme. Salpetersäure färbt es in der Kälte unter Zersetzung roth, beim Kochen damit wird es zu Oxalsäure.

---

[1]) Annal. de chim. (1808) T. LXXXIV, p. 173. — [2]) Schweigg. Journ. Bd. XXXV. S. 1. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 1.

Das Daphnin ist im reinen Zustande nach Gmelin neutral, nach Zwenger reagirt die gesättigte wässerige Lösung entschieden sauer. Reine und kohlensaure Alkalien lösen das Daphnin schon in der Kälte mit gelber Farbe; die Lösung färbt sich an der Luft, besonders in der Wärme, schnell braunroth. Die gelben Lösungen von Daphnin in Baryt- oder Kalkwasser geben beim Erhitzen gelatinöse Niederschläge. Neutrales Eisenchlorid färbt die wässerige Daphninlösung bläulich; beim Kochen wird die Flüssigkeit gelblich und scheidet beim Erkalten einen dunkelgelben Niederschlag ab. Bleiessig färbt die Daphninlösung in der Kälte gelblich, erst beim Kochen scheidet sich eine unlösliche Verbindung ab. Auch Bleioxydhydrat fällt das Daphnin beim anhaltenden Kochen. Salpetersaures Silberoxyd giebt in der Kälte keine Fällung, beim Kochen findet eine schwache, auf Zusatz von Ammoniak eine starke Reduction statt. Alkalische Kupferoxydlösung wird nur bei anhaltendem Kochen reducirt. Durch Erhitzen mit wässeriger Säure sowie durch Einwirkung von Hefe oder Emulsin zersetzt sich das Daphnin in Zucker und Daphnetin (s. d. Art.); dieser Zucker konnte nicht krystallisirt erhalten werden; er lässt sich leicht in Gährung versetzen und durch alkalische Kupferlösung oxydiren.
Fe.

Dapicho, Zaspis heisst in Südamerika das sogenannte gegrabene Kautschuk, welches aus den Wurzeln von *Siphonia elastica* fliesst. Es ist schmutzig-weiss und schwammig; es wird über Flammfeuer geschwärzt und zu Stöpseln verarbeitet (Humboldt).

Darmsaft[1]) nennt man das von den schlauchförmigen Drüsen des Darmcanals (Lieberkühn'sche Drüsen und Dickdarmfollikeln) gelieferte schleimige Secret, welches unter dem Mikroskop granulirte Zellen und Zellenkerne, so wie man es aber gewöhnlich erhält, auch etwas Fett und Cylinderepithelien zeigt. Von diesen Formelementen abfiltrirt, stellt der Darmsaft eine ziemlich klare schleimige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit dar, welche beim Erhitzen nicht gerinnt, und weder durch Essigsäure noch in essigsaurer Lösung durch Ferrocyankalium gefällt wird. Durch Zusatz des 8- bis 10fachen Volumens Alkohol scheiden sich weisse Flocken ab, die in Wasser leicht und vollständig löslich sind; diese Lösung wird durch Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Quecksilberchlorid nicht gefällt, wohl aber durch neutrales und basisch-essigsaures Blei.

Wesentlich verschieden verhielt sich der von Frerichs gewonnene Darmsaft. Derselbe stellte eine glasartig durchsichtige zähe Masse von alkalischer Reaction dar, welche sich mit Wasser nur schwierig mischt, und sich nur zum geringen Theile darin löst. Das Filtrat wurde beim Erhitzen etwas opalisirend, Essigsäure aber erzeugte darin einen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag, desgleichen wurde es durch Alkohol, Gerbsäure und Mineralsäuren gefällt. Diese Differenzen in dem Verhalten des Darmsaftes von Thieren und Menschen erklären sich zur Genüge, wenn man berücksichtigt, dass er, so wie man ihn gewann, mit Bauchspeichel, Galle u. s. w. noch verunreinigt sein musste.

---

[1]) Frerichs: Handwörterb. d. Phys. Art. Verdauung Bd. III, S. 850. — Bidder und Schmidt: Der Verdauungssaft und der Stoffwechsel. Mitau u. Leipzig 1852. — R. Zander: De succo enterico; Dissert. inaug. Dorpat 1850. — Busch, Archiv f. path. Anat. Bd. XIV, S. 140.

Die Bestandtheile des reinen Darmsaftes sind die des Schleims, jene des gemischten die von Schleim, Galle und Bauchspeichel.

In dem filtrirten Darmsaft des Hundes fanden Schmidt und Zander in 1000 Thln.: Wasser 965,3; feste Stoffe 34,7; Pancreas- und Darmsaftferment nebst unlöslichen Salzen 9,6; Gallenstoffe (chol-, taurochol- und glykocholsaures Natron) 16,6; Taurin 0,3; Fett 0,7; Extractivstoffe 3,7; Kalium 0,15; Natrium 1,45; Chlor 2,11; Phosphorsäure 0,03; phosphorsaure Erden 0,06.

In dem Darmsaft des oberen Theil des Dünndarms eines Menschen fanden Busch 38 bis 74, Frerichs 22 bis 26 feste Stoffe in 1000 Thln.

Der Darmsaft besitzt die Eigenschaft Stärkmehl sehr rasch in Zucker zu verwandeln, und Albuminate, Fleisch u. dergl. zu verdauen, wenngleich in viel schwächerem Grade wie der Magensaft (Bidder und Schmidt). Aehnliche Erfahrungen machte Busch. *G.-B.*

Darmsaiten sind die gereinigten getrockneten und zusammengedrehten Därme von Schafen, Lämmern, Ziegen, von Pferden und dergleichen. Die Darmsaiten werden namentlich für musikalische Instrumente mit grosser Sorgfalt aus den Därmen von Lämmern, Ziegen, Kälbern u. s. w. dargestellt, sie werden durch Abwaschen mit Wasser, durch Behandeln mit Lauge, Abstreichen u. s. w. gereinigt, dann gedreht und geschwefelt. Gröbere Darmsaiten für technische Zwecke werden z. B. aus Pferdedärmen mit geringerer Sorgfalt dargestellt[1]). *Fe.*

Darmsteine[2]) nennt man im Allgemeinen die Concretionen, welche sich unter gewissen Bedingungen im Darmcanal von Menschen und Thieren bilden. Beim Menschen und bei fleischfressenden Thieren sind solche Concretionen selten, häufiger bei Pflanzenfressern, am häufigsten scheinen sie sich bei Pferden, namentlich Müllerpferden, zu finden. In Eigenschaften, Zusammensetzung und selbst in ihren Entstehungsverhältnissen zeigen die Darmsteine grosse Verschiedenheiten. Manche verdanken ihre Entstehung einem Faserstoffexsudat oder Blutcoagulum, welches im Darm zurückgehalten wird und sich durch Resorption des löslichen Antheils allmälig zu einem Concrement metamorphosirt. Solche Darmsteine bestehen vorzugsweise aus Albuminaten (geronnenem Faserstoff), mit mehr oder weniger Kalksalzen und Speiseresten gemischt. In einer derartigen Concretion eines Kindes fand Davy 74 Proc. Faserstoff, 19 Proc. andere organische Stoffe und 7 Proc. anorganische Salze. Bisweilen enthalten solche Steine auch einen fremden Körper als Kern, um den herum in Folge der entzündlichen Reizung Faserstoffablagerung stattfand.

Eine zweite Art der Darmsteine besteht vorzugsweise aus Erdsalzen, phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, kohlensaurer Magnesia, entweder für sich oder mit Speiseresten gemischt. Sie enthalten häufig einen fremden Körper als Kern. Diese Darmsteine finden sich am häufigsten bei Thieren, beson-

[1]) Karmarsch und Heeren, Handb. d. Gewerbkunde, Prag 1854, Bd. I, S. 115; Schafhäutel, Münchner Ausstellung, Bericht 1855 Gruppe VI, S. 216.

[2]) J. Vogel, Pathologische Anatomie. Leipzig 1845, S. 341. — Berzelius, Lehrb. d. Chem. Bd. IX, 4. Aufl. S. 355. — Jäger, Art. Enterolithen in dem Encyclop. Wörterb. d. med. Wissensch. Berlin 1834, Bd. II, S. 172. — Meckel, Die Concretionen im menschlichen Darmcanal. Archiv Bd. I, S. 454.

ders Pferden, und erreichen hier oft ein Gewicht von mehreren Pfunden. Eine Darmconcretion aus dem Coecum eines Fuhrmannpferdes, von Fr. Simon untersucht, war kugelrund, vollkommen glatt, graugelb, wog an 25 Loth, und bestand aus drei Schichten, welche sich um ein Stückchen Granit abgelagert hatten. Alle drei Schichten bestanden aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia mit wenig phosphorsauren Alkalien, enthielten aber keinen phorsphorsauren Kalk. Die mittelste Schicht hatte eine strahlige vom Centrum nach der Peripherie zugehende Structur, und enthielt zwischen der strahlig-gelagerten Masse Holzfasern eingesprengt. In 100 Thln. fand Simon 81,11 Proc. phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und 1,5 Proc. phosphorsaure Alkalien.

Die Bildung derartiger Steine beruht darauf, dass die in dem Darmcanal aufgelösten Erdsalze der Nahrung aus irgend einem Grunde niederfallen, durch Darmschleim zusammengeklebt werden, oder sich um einen festen Körper anlegen. Am häufigsten finden sie sich in Divertikeln des Darmcanals, und im *Processus vermiformis* des Blinddarms. Auch beim Menschen finden sich, wiewohl selten, derartige Concretionen. In einer aus dem *Processus vermiformis* eines Phtisikers stammenden fand J. Vogel kohlensauren und phosphorsauren Kalk mit etwas Magnesia. In einem ähnlichen menschlichen Darmsteine fand Davy 46 Proc. phosphorsauren Kalk, 5 Proc. phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, 25 Proc. Faserstoff und thierische Materie, und 24 Proc. Cellulose, Harze u. dergl.

Children hat Steine aus dem Dickdarm eines Mannes untersucht, die 500 bis 1000 Grm. schwer waren und aus Pflaumenkernen bestanden, die mit einer hellbraunen glatten dichten festen Masse umgeben waren, welche aus abwechselnden Schichten phosphorsaurer Salze und holzfaserartiger Materie bestanden.

Andere Arten von Darmconcretionen bestehen vorzugsweise aus unverdauten Speiseresten; sie zeigen gewöhnlich eine holzige Beschaffenheit, und bilden sich gewöhnlich um einen fremden Körper, der als Kern dient. Laugier hat eine Concretion der Art aus dem Mastdarm eines Menschen untersucht, welche als Kern ein Knochenstück enthielt, dasselbe war von zusammengefilzten vegetabilischen Fasern umhüllt, aus welchen Wasser 14 Proc. nach Koth riechende thierische Materie mit etwas Salmiak und Chlorcalcium auszog.

Eine weitere Classe von Darmconcretionen besteht endlich aus fettähnlicher organischer Substanz mit geringen Mengen von Faserstoff und Kalksalzen. Lassaigne untersuchte derartige von einem tuberkulosen Mädchen mit dem Stuhlgang entleerte Concremente. Sie waren sehr zahlreich, hatten die Grösse einer Erbse bis zu der einer Flintenkugel, waren etwas plattgedrückt und glatt, aussen wachsgelb, innen weiss und körnig und leicht zerreiblich. Die fettige Materie schien grösstentheils aus freien Fettsäuren (Oleinsäure und Stearinsäure?) zu bestehen. 100 Thle. dieser Concremente enthielten fettartige Stoffe 74, thierische Substanz 21, phosphorsauren Kalk 4, Chlornatrium 1 Theil.

Die sogenannten Bezoare (s. d. Art.) müssen ebenfalls zu den Darmsteinen gezählt werden. *G.-B.*

Darren, das ist Dörren, heisst eigentlich das Trocknen in erwärmter Luft. Als „Darren“ bezeichnet man speciell das künstliche Trocknen des Malzes (Darrmalz s. unter Malz).

Darren (*ressuage*) wird in der Hüttenkunde derjenige Process genannt, dessen Zweck es ist, das Schwarzkupfer durch Aussaigern möglichst von Blei (und Silber) zu befreien. Die Kienstöcke werden zu dem Ende in dem Darrofen gedarrt, d. h. bei Luftzutritt erhitzt; es bildet sich ein Gemenge von Kupferoxydul und Bleioxyd, der Darrrost, und das abgesaigerte Kupfer bleibt als Darrling zurück (s. unter Saigern 1ste Aufl. Bd. VII, S. 57).

Darrling, Darrrost, s. unter Darren.

Darwinit nennt Forbes[1]) ein Mineral aus Chili, identisch mit dem Whitneyit von Genth (s. d. Art.)

Dassipis, Dasjespis, Hyraceum[2]), eine schon seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts als Heilmittel mehrfach angewendete Substanz, und in letzterer Zeit auch in den europäischen Handel gebracht, stammt vom Klippschiefer, Klippdachs, *Hyrax capensis*, einem am Vorgebirge der guten Hoffnung, besonders häufig am Tafelberge, lebenden Säugethiere, aus der Ordnung der Pachydermen. Das Dassipis ist eine braune eigenthümlich penetrant dem Castoreum ähnlich riechende und bitter schmeckende Masse, welche unregelmässige Stücke oder auch wohl wulstige oder knollige Massen darstellt, die eine unebene Oberfläche und einen unebenen Bruch zeigen, und vielfach mit Pflanzenresten und Insectenlarven durchsetzt sind.

Diese Substanz wurde früher so ziemlich allgemein für den eingetrockneten Harn des Klippdachses gehalten (daher der holländische Name Dassipis, Dachsurin), und für diese Ansicht sprach auch eine von Reichel ausgeführte chemische Analyse, der darin neben Castorin auch Harnbestandtheile (Harnsäure, Harnstoff, Hippursäure, Benzoësäure u. a.) nicht allein qualitativ nachwies, sondern auch quantitativ bestimmte. Die Reichel'sche Analyse, an und für sich an innerer Unwahrscheinlichkeit leidend, hat bei späteren Untersuchungen von Lehmann und L. Fikentscher keine Bestätigung gefunden. Diese fanden weder Harnsäure, noch Hippursäure, Benzoësäure, Harnstoff oder sonst dem Harn eigenthümliche Stoffe, sondern neben viel harzigen Stoffen und vielleicht etwas Carbolsäure (Lehmann) Gallensubstanzen. Fikentscher fand im Hyraceum Chlorammonium, etwas kohlensaures Ammoniak, Gallenbestandtheile, ein penetrant aromatisch riechendes Harz, in Aether wenig, in Wasser nicht, in einem Gemisch von Alkohol und Aether leicht löslich, ebenso in Alkalien, und aus der alkalischen Lösung durch Säuren fällbar; ferner 31,4 Proc. anorganische Bestandtheile, aus Sand, Thonerde, Magnesia, Kalk, Spuren von Eisen, sodann aus Kieselerde, Phosphorsäure, Kohlensäure bestehend. Aus einer mikroskopischen Untersuchung schliesst Lehmann, dass die im Hyraceum vorkommenden Pflanzenreste, vereinzelte Prosenchymzellen und Spiralgefässe, nicht etwa erst nach der

---

[1]) Philosoph. Mag. [4.] T. XX, p. 423; Chem. Centralbl. 1861, S. 96.

[2]) Pappe, Appendix to the list of South-African indigenous plants used as remedies by the colonists of the Cape of the good Hope. Cape-Town 1847. — Schrader, Deutsche Jahrbücher d. Pharm. 1818, S. 51. — Martiny, Naturalien- und Waarenkunde S. 571. — Reichel, Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LIX, S. 44. — Lehmann, Lehrb. d. phys. Chem. 2. Aufl. Bd. II, S. 407. — L. Fikentscher, das Hyraceum etc. Inaugur. Dissert. Erlangen 1851.

Entleerung zufällig oder absichtlich beigemengt wurden, sondern dass dieselben durch den Darm gegangen waren. In der That spricht für die Natur des Dassipis als Darmexcrement auch die Gegenwart der Gallenstoffe und das ganze Verhalten, ja selbst die Form desselben, und gegenwärtig kann es als entschieden angesehen werden, dass das Hyraceum der Koth des Klippdachses ist. Seitdem scheinen therapeutische Versuche mit dieser Substanz nicht angestellt zu sein. *G.-B.*

Datisca. Der sogenannte Bastardhanf, *D. cannabina*, eine in der Levante und Indien einheimische Pflanze, wird in Indien, Italien, im südlichen Frankreich und an anderen Orten vielfach benutzt, um namentlich Seide dauerhaft gelb zu färben. Nach Braconnot enthalten die Blätter einen eigenthümlichen gelben Farbstoff, Datiscagelb, welchen er darstellt, indem er die wässerige Abkochung der genannten Pflanzentheile mit etwas Bleizucker fällt, die von dem schleimigen wenig gefärbten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Kali versetzt und nun mit Bleizucker vollständig ausgefällt. Dieser schön gelbe Niederschlag wird mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat eingedampft. Das Datiscagelb bleibt als eine blass gelbbraune durchscheinende Masse zurück, welche sich gar nicht in kaltem Alkohol, aber leicht in Wasser löst; seine Lösung wird durch Alkalien dunkler, durch Säuren heller; sie wird durch Eisenvitriol dunkler, durch Alaun lebhaft gelb gefärbt; mit Alaun gebeizte Gewebe werden dadurch dauerhaft gelb gefärbt. Die wässerige Lösung des Farbstoffs wird nicht durch essigsaures Blei, aber sogleich durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt. Waltl empfiehlt eine concentrirte mit etwas Kali versetzte Abkochung der Pflanze als gelbe Dinte. *Fe.*

Datiscetin. Der im Datiscin mit Zucker gepaarte Körper. Formel: $C_{30}H_{10}O_{12}$. Von Stenhouse (1856) entdeckt. Er bildet sich aus Datiscin durch Einwirkung verdünnter Säuren oder concentrirten Kalis, nicht beim Behandeln mit Hefe oder Emulsin. Die Zersetzung ist hier folgende: $C_{42}H_{22}O_{24} = C_{30}H_{10}O_{12} + C_{12}H_{12}O_{12}$. Wird das Datiscin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so trübt die Flüssigkeit sich schon in einigen Minuten, und es scheidet sich Datiscetin krystallinisch in farblosen Nadeln ab. Es ist geschmacklos, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus welcher Lösung es durch Wasser gefällt wird. Es löst sich fast in jedem Verhältniss in Aether und krystallisirt beim Verdunsten in Nadeln [1]).

Das Datiscetin schmilzt bei höherer Temperatur und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen theilweise sublimiren, doch schmeckt das Sublimat nach dem Umkrystallisiren aus Aether süss. Beim stärkeren Erhitzen verbrennt es, aber ohne den Geruch nach verbranntem Zucker.

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt auf Datiscetin schon in der Kälte heftig ein unter Entwickelung salpetriger Säure und Bildung einer harzartigen Substanz, die sich zuletzt mit rother Farbe löst; beim Abdampfen erhält man Pikrinsäure, aber keine Oxalsäure. Mit ver-

---

[1]) Wegen der leichten Krystallisirbarkeit des Datiscetins kann man zu seiner Darstellung die Flüssigkeiten von der Bereitung des Datiscins anwenden, aus welchen dieses auskrystallisirt ist. Man fällt sie mit Bleiessig, zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat ein und kocht es mit verdünnter Schwefelsäure; das so erhaltene Datiscetin kann leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

dünnter Salpetersäure (1 Thl. gewöhnlicher Säure auf 10 Thle. Wasser) gekocht giebt das Datiscetin Nitrosalicylsäure.

Mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure destillirt, gab das Datiscetin ölige Tropfen, welche wie salicylige Säure rochen und Eisenoxydsalze purpurn färbten.

Wird Datiscetin nach und nach zu schmelzendem Kalihydrat gesetzt, so löst es sich mit tief orangegelber Farbe unter Entwickelung von Wasserstoff; nach dem Erkalten und Uebersättigen mit Salzsäure schied sich eine harzartige Substanz ab, welche beim Sublimiren farblose Krystallnadeln vom Ansehen der Benzoësäure gab, die aber mit Eisenchlorid die Reaction der Salicylsäure zeigten. Das Datiscetin löst sich in den wässerigen Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. Eine alkoholische Lösung von Datiscetin giebt mit neutralem essigsauren Blei einen tief gelben Niederschlag: $2\,PbO \,.\, C_{30}H_8O_{10}$.

Das Datiscetin zeichnet sich durch sein starkes Färbungsvermögen aus, und Stenhouse empfiehlt daher das unreine Datiscin durch Kochen mit Schwefelsäure in Datiscetin zu verwandeln, welches sich dann leicht hinreichend rein erhalten lässt. *Fe.*

Datiscin. Ein stickstofffreies dem Salicin nahe stehendes Glucosid. Formel: $C_{42}H_{22}O_{24}$ (Stenhouse). Dieser Körper ward zuerst von Braconnot[1]) (1816) aus den Blättern von *Datisca cannabina* dargestellt und untersucht; sonderbarer Weise waren die richtigen Angaben dieses Chemikers über die Eigenschaften seines Datiscins so sehr vergessen, dass man diesen Körper allgemein für identisch mit Inulin hielt, bis Stenhouse[2]), der die Wurzeln der genannten Pflanze untersuchte (1855), seine Eigenthümlichkeit wieder nachwies.

Zur Darstellung von Datiscin wird der alkoholische Auszug der tiefgelb gefärbten Wurzel von *Datisca cannabina* nach dem Abdampfen zur Syrupsdicke mit etwa seinem halben Volumen Wasser versetzt, es scheidet sich Harz ab, und aus der davon abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten unreines Datiscin, welches zwischen Papier abgepresst und dann in Alkohol gelöst wird; durch Zusatz von Wasser wird noch Harz abgeschieden, und aus der verdünnten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit reines Datiscin ab. Durch Wiederholung der Behandlung mit Alkohol und Wasser wird es ganz rein erhalten. Um es von Gerbstoff zu befreien, kann die alkoholische Lösung mit etwas Leim versetzt werden, man verfährt sonst aber wie angegeben.

Das ganz reine Datiscin bildet farblose seideglänzende Nadeln; es löst sich wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, es löst sich leicht in kaltem Alkohol, in siedendem fast in jedem Verhältniss, in Aether löst es sich wenig. Eine concentrirte alkoholische Lösung wird durch Wasser sogleich gefällt; aus einer weniger concentrirten Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Wasser erst bei längerem Stehen aus; aus der ätherischen Lösung wird es beim langsamen Verdunsten leicht in grösseren Krystallblättchen erhalten. Die Lösungen von Datiscin schmecken stark bitter, aber reagiren neutral. Das Datiscin schmilzt bei 180° C., in einem Luftstrom vorsichtig erhitzt, bildet sich eine geringe Menge eines krystallinischen

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. III, p. 277. — [2]) Chem. Gaz. 1856, Nro. 318; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 166.

Sublimats. Für sich stärker erhitzt, wird es verkohlt unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, zerfällt das Datiscin leicht in krystallinischen Zucker und Datiscetin (s. d. Art.). Hefe und Emulsin scheinen ohne Einwirkung zu sein. Verdünnte Salpetersäure löst das Datiscin schon in der Kälte und verwandelt es in Pikrinsäure und Oxalsäure. Stärkere Salpetersäure bildet die gleichen Producte.

Das Datiscin verhält sich, obgleich ohne saure Reaction, den Basen gegenüber doch wie eine schwache Säure. Es löst sich in den wässerigen Alkalien, auch in Kalk- und Barytwasser mit tiefgelber Farbe, auf Zusatz von Säuren scheidet es sich wieder ab. Die wässerige Lösung von Datiscin wird durch neutrales oder basisches essigsaures Blei und durch Zinnchlorid hellgelb gefällt, durch Kupferoxydsalz grünlich, durch Eisenoxydsalz bräunlich. Schmelzendes Kali zersetzt es leicht in ähnlicher Weise, nur zerfällt das Datiscetin gleich weiter (s. d. Art.). Mit concentrirter Kalilauge gekocht, wird es unter Bildung von Datiscetin zersetzt. *Fe.*

Datolith, prismatischer Dystomspath, Dystomit, Humboldtit, Esmarkit zum Theil, Natrocalcit zum Theil, *Chaux boratée siliceuse*, *Borate of Lime*: $3(\text{H}O.BO_3) + 2(3\,CaO.SiO_3)$ oder $3(CaO.BO_3) + 3\,CaO.4\,SiO_3 + 3\,\text{H}O$ nach vielfachen Analysen[1]). Der Datolith krystallisirt klinorhombisch und bildet zum Theil sehr flächenreiche Combinationen, denen das klinorhombische Prisma $\infty P = 77^0\,30'$ mit der fast rechtwinkligen Basis zu Grunde liegt, weshalb die Krystalle vielfach untersucht und verschieden gedeutet wurden. Ausser der Basis, welche um etwa $10'$ vom rechten Winkel abweichend angegeben wird, kommen noch verschiedene andere Gestalten vor, wie das Prisma $\infty P2 = 116^0\,9'$, das Querhemidoma $2P\infty = 43^0\,56'$, die Hemypyramide $P = 122^0\,0'$ und viele andere. Die Krystalle sind gewöhnlich kurz prismatisch bis dick tafelförmig, spalten undeutlich nach dem Prisma ∞P und den Querflächen und haben unebenen bis muschligen Bruch. Ausser in aufgewachsenen Krystallen findet er sich auch derb und in grob- bis feinkörnigen Aggregaten. Er ist farblos, grünlich-, gelblich-, graulich- oder röthlichweiss, auf den Krystallflächen glasartig, auf den Bruchflächen wachsartig glänzend, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend; Härte = 5,0 bis 5,5; specif. Gewicht = 2,9 bis 3,1. Im Glaskolben geglüht, giebt er Wasser, vor dem Löthrohre schwillt er an und schmilzt leicht zu einem klaren Glase, die Löthrohrflamme grün färbend; mit Phosphorsalz giebt er ein Kieselskelett; als Pulver wird er von Salzsäure leicht und vollständig zersetzt, Kieselgallerte abscheidend. Unter den Fundorten dieses Minerals sind besonders Toggiana in Modena, Arendal in Norwegen, die Insel Utöe bei Schweden, Andreasberg am Harz, die Seisser-Alpe in Tyrol, Bergen-Hill in New Jersey in Nordamerika zu nennen. *K.*

---

[1]) Von Arendal nach Klaproth, Beitr. Bd. IV, S. 359; Vauquelin, Lucas tabl. méth. T. II, p. 71; von Andreasberg nach Stromeyer, Götting. gel. Anz. 1828, S. 86; nach Du Menil, Schweigg. Journ. Bd. LII, S. 364; nach Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. XLVII, S. 169; vom Monte Catini in Toskana nach Bechi, Sillim. Amer. Journ. T. XIV, p. 65; von Isle Royal nach Forster und Withney, Annal. des min. T. III, p. 736; von Andreasberg nach B. Kerl, Berg. u. hüttenm. Zeitg. Bd. VII, S. 19; von Toggiana in Modena nach Tschermak, chem. Centralbl. 1860, S. 832.

Datteln, *Dactyli.* Die Früchte der Dattelpalme (*Phoenix dactylifera* L.), eines in Nordafrika und Asien einheimischen, in heissen Gegenden vielfach cultivirten Baumes, der hier wegen seiner Früchte von grosser Wichtigkeit ist, indem die Früchte als Nahrungsmittel dienen[1]). Der sehr zuckerreiche Saft der Blüthenknollen dient zur Darstellung von Arrak, oder im Kleinen zur Bereitung von krystallisirbarem Zucker. Der Blüthenstaub der Dattelpalme soll, nach Fourcroy und Vauquelin[2]), viel freie Aepfelsäure enthalten.

Die Datteln werden meistens vor der Reife gesammelt und dann der Sonne ausgesetzt, wobei sie den ursprünglich herben Geschmack verlieren und einen rein süssen Geschmack erhalten. Das Fleisch der Datteln enthält nach Bonastre[3]) krystallisirbaren Zucker, nach Reinsch[4]) nur Schleimzucker (58 Proc.) neben Pektin (9 Proc.), Gummi und anderen Substanzen. Kletzinsky[5]) fand, dass die Datteln aus 85 Proc. Fleisch, 10 Proc. Kern und 5 Proc. Schale bestehen; die vom Kern befreiten Datteln enthalten, nach ihm, in 100 Thln.: 36 Zucker, 9 Pektin und Pektinsubstanz, 23 andere in Wasser lösliche Bestandtheile, 30 Wasser, 0,1 Cumarin und Citronsäure u. a. Die Dattelkerne enthalten, nach Reinsch, 36 Thle. gummiähnliche Substanz, 40 Cellulose, ausserdem Gerbstoff, Fett u. s. w. *Fe.*

Dattelquarz, eine Varietät des Sandsteins; mit zum Theil kurzstengliger Absonderung, wobei die Absonderungsstücke länglich und abgerundet erscheinen, zum Theil auch mit länglichen Quarzgeschieben. *K.*

Datura. Von dieser zu den Solaneen gehörenden Pflanzengattung ist der gewöhnliche Stechapfel, *D. Strammonium* L., untersucht; das Kraut, reichlicher der Same, enthält ein giftiges Alkaloid, das Daturin, welches, nach Planta's Untersuchung, identisch ist mit Atropin. Peschier[6]) glaubte in dem Kraut und Samen eine eigenthümliche organische Säure gefunden zu haben, die er Daturasäure nannte; sie soll, nach ihm, in Rhomboëdern krystallisiren; sie bildet ein krystallisirbares Natronsalz, welches durch Blei-, Silber- und Quecksilbersalze gefällt wird, nicht durch Kalk-, Eisen- und Kupfersalze. Brandes[7]) fand in der Pflanze nur Aepfelsäure, und schliesst, dass die Daturasäure auch nur Aepfelsäure sei. In der Asche des Samens fand Souchay[8]) in 100 Thln.: 17,8 Kali, 12,6 Natron, 3,6 Kalk, 15,5 Magnesia, 3,4 Eisenoxyd, 30,6 Phosphorsäure, 4,6 Kieselerde, 10,2 Kohle.

Auch die Blüthen der Pflanzen sollen giftig wirken.

Die Blätter und Samen von *D. Strammonium* finden in verschiedener Form medicinische Anwendung; sie wirken narkotisch.

Die Samen von *Datura arborea* L. enthalten Daturin, Aepfelsäure, fettes Oel u. s. w. Die Asche enthält in 100 Thln.: 8,5 Kali, 4,5 Natron, 7,0 Kalk, 11,4 Magnesia, 9,5 Thonerde, 21,2 Kieselerde, 5,7 Schwefelsäure, 2,5 Chlor, 13,4 Kohlensäure (Walz[9]).

---

[1]) Buchner's N. Repert. Bd. VII, S. 62; Bd. VIII, S. 327; Pharm. Centralbl. 1849, S. 877. — [2]) Gehl. N. Journ. 1803, Bd. I, S. 507. — [3]) Journ. de pharm. 1832, T. XVIII, p. 724. — [4]) Buchner's Repert. Bd. LXXI, S. 36. — [5]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 534. — [6]) Trommsdorf N. Journ. Bd. XXV, 2, S. 83 — [7]) Buchner's Repert. Bd. VIII, S. 1. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 32. — [9]) Journ. f. prakt. Pharm. Bd. XXIV, S. 355.

Daturasäure, Daturin, s. vorigen Art. S. 380.

Daucus. Die rübenartige Wurzel von *Daucus carota*, als Mohrrübe, Möhre, gelbe oder rothe Rübe oder Wurzel bezeichnet, ist von Bouillon und Lagrange, dann von Vauquelin, von Wackenroder und Anderen untersucht. Sie enthält einen eigenthümlichen Farbstoff, zuerst von Wackenroder[1]) als Carotin bezeichnet. Daneben enthält sie einen ungefärbten Körper, Hydrocarotin, von Husemann entdeckt, der die Elemente des Carotins plus Wasserstoff enthält. Husemann hält es daher für möglich, dass die junge noch weisse Rübe nur farbloses Hydrocarotin enthält, welches durch Oxydation in rothes Carotin übergeht, wobei sich dann die Rübe im gleichen Maasse färbt. In der reifen Rübe scheint aber das letztere sich wieder allmälig zu zersetzen, vielleicht nur in einen amorphen Zustand überzugehen; nach Wackenroder enthalten nur die frischen Möhren Carotin; Husemann stellte es aber aus sechs Monate alten Rüben dar; vielleicht dass die Zersetzung hauptsächlich nur unter Einfluss des Lichts erfolgt.

Die Möhre enthält, nach Wackenroder, farbloses ätherisches Oel, Zucker und Stärkmehl; der beim Abdampfen des frisch ausgepressten Saftes bleibende Rückstand enthält, nach ihm, in 100 Thln.: 93 Schleimzucker, 0,3 Carotin, 1,0 fettes Oel, ferner Stärkmehl, Aepfelsäure, Eiweisstoffe, Aschenbestandtheile u. s. w.

Bibra fand in der frischen Mohrrübe 87,4 Proc. Wasser; lufttrocken enthält sie 15,1 Wasser, 0,05 Fett und Carotin, 0,6 Harz und Oel, 29,0 Zucker, 3,0 Inulin, 2,8 Albumin, 11,8 organische Säure, 37,8 Cellulose. Schmidt fand in Rüben auf verschiedenartigem Boden gezogen, 86,5 bis 87,0 Wasser, und in der trockenen Substanz 7,2 bis 8,0 Rohrzucker. Völckel fand in 100 Thln. frischer Mohrrüben: 87,3 Wasser, 6,5 Zucker, 0,2 Oel, 0,8 Gummi und Pektin, 0,6 Stickstoffverbindungen, 3,4 Zellgewebe.

Ritthausen untersuchte verschiedene Riesenmöhren von 168 Grm. bis 1255 Grm. Gewicht; er fand in 100 Thln.: 84,5 bis 87,8 Wasser, und in der Trockensubstanz 1,0 bis 1,3 Proc. Stickstoff und 6,0 bis 8,7 Proc. Aschenbestandtheile. Der Stickstoffgehalt der ganzen Möhre ist nach Boussingault 0,3 Proc., nach Millon 0,2 Proc., Schmidt fand 0,2 bis 0,3 Proc.

Die Asche der Mohrrübe ist von verschiedenen Gegenden und verschiedenen Varietäten in neuerer Zeit untersucht.

Herapath fand in der frischen Pflanze 1,3, in der getrockneten 10,4 Proc. Asche; diese enthielt in 100 Thln.:

lösliche Theile		Theile	
Kohlensäure	16,2	Kohlensauren Kalk	7,4
Schwefelsäure	6,5	Kohlensaure Magnesia	2,2
Phosphorsäure	4,2	Schwefelsauren Kalk	Spur
Kali	13,5	Phosphorsauren Kalk	16,6
Natron	23,7	Kieselerde	2,2
Chlornatrium	7,3		

[1]) Geiger's Magaz. Bd. XXXIII, S. 144.

Die Analysen Nro. 1 bis 8 sind von Way und Ogston, Nro. 1 bis 5 von *White Belgian-carrot*, Nro. 6 bis 8 von *Longred-Surrey*.

	1. Rübe	2. Blätter	3. Rübe	4. Blätter	5. Rübe	6. Rübe	7. Blätter	8. Samen
Aschenprocente der Trockensubstanz	5,1	21,3	6,1	15,8	8,8	5,4	10,9	10,0
Kali	37,5	7,3	21,4	6,5	42,0	43,7	17,1	16,2
Natron	12,6	9,4	14,2	12,7	8,2	12,1	4,8	1,2
Kalk	9,7	35,0	11,9	33,4	6,0	5,6	24,0	33,0
Magnesia	3,8	2,5	5,9	3,2	3,4	2,3	0,9	5,7
Eisenoxyd . . .	0,7	4,0	1,3	2,2	1,1	0,5	3,4	0,8
Schwefelsäure . .	6,3	6,7	9,5	5,8	5,3	4,2	5,0	4,8
Kieselerde . . .	0,7	7,4	1,9	4,5	1,1	1,1	11,6	4,5
Kohlensäure . .	15,1	16,3	19,1	14,9	17,7	18,0	23,1	15,1
Phosphorsäure .	8,4	2,5	9,1	1,3	8,1	12,3	6,2	13,3
Chlornatrium . .	4,9	8,8	5,5	15,1	6,8	—	3,6	5,2

Fe.

Dauersüss nannte Kastner die nicht gährungsfähigen Zuckerarten, weil sie ihren süssen Geschmack behalten; der Name ist wohl nie in Anwendung gekommen.

Dauphinit, syn. Anatas.

Davidsonit[1]), von Richardson benannt, ist nach Heddle unreiner Beryll, aus einem grobkörnigen Granitgange bei Tory in Aberdeenshire und in der Rubieslaw-Grube vorkommend (12,5 Proc. Beryllerde enthaltend). *K.*

Davyn[2]), ein Mineral vom Vesuv, eine Varietät des Nephelin nach Mitscherlich's Analyse[3]); die von Breithaupt ausgesprochene Meinung, dass der Davyn und Cancrinit identisch wären[4]), steht damit nicht in Widerspruch, weil der letztere, nach C. Rammelsberg[5]), zum Nephelin gehört. *K.*

Davyt, syn. Keramohalit oder Stypterit.

Davy's Lampe s. Sicherheitslampe 1ste Aufl. Bd. VII, S. 849.

Decantiren s. Abgiessen Bd. I, S. 11.

Dechenit, von demselben Fundorte wie der Aräoxen, von Dahn im Lauterthale bei Niederschlettenbach in Rheinbaiern, $PbO . VO_3$ nach C. Bergemann's Analyse[6]), nach G. J. Brush[7]) beträchtlich Zink enthaltend und für identisch mit Aräoxen gehalten. Dieses Mineral bildet traubige krystallinische Gestalten und schalige Ueberzüge, ist dunkelroth bis gelblich, durchscheinend, wachsglänzend auf frischen Bruchflächen, hat das specif. Gewicht = 5,81 und die Härte = 4,0.

---

[1]) Lond. Edinb. Dubl. Philos. Magaz. Bd. XII, S. 368. — [2]) Monticelli u. Covelli, Prodr. d. Min. Ves. p. 375. — [3]) G. Rose, Elemente der Krystallogr. 1. Aufl. S. 160. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LIII, S. 145. — [5]) Pogg. Annal. Bd. CIX, S. 581. — [6]) Pogg. Annal. Bd. LXXX, S. 393. — [7]) Sillim. Amer. Journ. T. XXIV, p. 116.

Vor dem Löthrohre ist es leicht schmelzbar zu gelblicher Perle, auf Kohle Bleikörnchen und Beschlag gebend, bisweilen etwas Arsengeruch entwickelnd; mit Phosphorsalz und Borax auf Vanadinsäure reagirend, mit Soda zu einem weissen Email schmelzbar. In verdünnter Salpetersäure auflöslich, desgleichen in Salzsäure. *K.*

Decken, Decksel, Decksyrup, s. unter Zucker.

Decocte, Abkochungen, Absude, von *decoquere*, abkochen, nennt man die durch Kochen meistentheils mit Wasser bereiteten und colirten Auszüge von Arzneistoffen und anderen Körpern. Man nimmt diese sehr häufig vorkommende pharmaceutische Operation in sogenannten Decoctpfannen über freiem Feuer oder auf der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge vor. Diese Pfannen sind gewöhnlich von Zinn oder aus verzinntem Kupfer mit gewölbtem oder flachem Boden und einem passenden Stiel, mit oder ohne Ausguss. Bei den von Aerzten verordneten Decocten nimmt man, wo nicht ausdrücklich ein anderes Quantum vorgeschrieben ist, auf die Unze Colatur eine Drachme der abzukochenden Substanz, die mit doppelt so viel Flüssigkeit als die Colatur betragen soll, übergossen und auf die Hälfte eingekocht wird. Bei geringeren Mengen auszukochender Substanz wird verhältnissmässig weniger Flüssigkeit aufgegossen. In Geschäften, wo viel Decocte gemacht werden, benutzt man hierzu den Dampf. Die auszukochende Substanz wird in zinnerne, mehr hohe als weite und mit gut schliessenden Deckeln und zweckmässigem Stiele oder Henkeln versehene Büchsen gethan, mit etwas mehr Wasser, als die Colatur betragen soll, übergossen, und dann mit der Büchse in passende Löcher gehängt, die in die Deckelplatte des Dampfapparates (Decoctorium) eingeschnitten sind. Zuweilen ist diese durchlöcherte Platte selber eingesenkt und mit einem Deckel überdeckt. Nachdem die Büchsen eine gewisse Zeit in dem Dampfe gehängt haben, nimmt man sie heraus und colirt. Wie viel Flüssigkeit man aufgiessen müsse, um die richtige Menge Colatur zu erhalten, lehrt die Erfahrung; die eine Substanz bedarf mehr als die andere. Es ist klar, dass man auf diese Weise eigentlich keine Abkochungen erhält, da die Flüssigkeit in den Büchsen selten bis auf den Siedepunkt gebracht werden kann, wenn nicht mit gespannten Dämpfen gearbeitet wird.

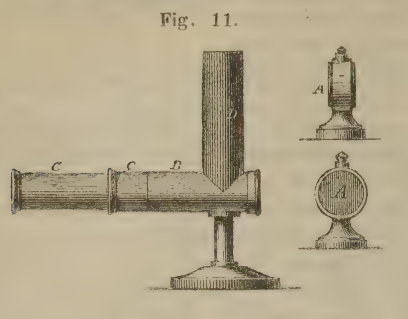
Hin und wieder bereitet man die Decocte auch durch Einleiten von Dampf in Büchsen, welche die auszukochende Substanz nebst einer gewissen Menge kalten Wasser enthalten. Sollen grosse Quantitäten Substanz ausgekocht werden, so geschieht das entweder in Kesseln über freiem Feuer, oder man bedient sich hölzerner Fässer, in welche Dampf durch ein bis nahe zum Boden gehendes Rohr einströmt. Das kalt aufgegossene Wasser kommt durch den heissen Dampf bald ins Kochen [1]). *Wp.*

Decolorimeter nennt Payen [2]) ein Instrument, die entfärbende Kraft der Kohle zu beurtheilen. Es beruht darauf, dass eine dickere Schicht einer weniger gefärbten Flüssigkeit bei durchfallendem Licht ebenso stark gefärbt erscheint, wie eine verhältnissmässig dünnere Schicht einer stärker gefärbten Lösung. Payen nimmt als Einheits-

[1]) S. Mohr's pharm. Technik S. 364. — [2]) Diction. techn. T. VIII, p. 532; Dingl. polyt. Journ. Bd. XXVII, S. 372.

maass eine 0,01 Meter dicke Schicht einer Caramellösung; um eine Kohle zu prüfen, wird 0,1 Liter solcher Lösung mit 16 Grm. Kohle geschüttelt, das Filtrat in ein horizontales Kupferrohr *B* (Fig. 11) gebracht, das an beiden Enden mit Glasplatten geschlossen ist, und in welchem das Rohr *C* wie bei einem Fernrohr verschiebbar ist. Wie begreiflich, kann, da auch das Rohr *D* mit der Flüssigkeit gefüllt ist, hier leicht der Punkt gefunden werden, wo die ganze in dem horizontalen Rohr *C B* stehende Flüssigkeit eben so gefärbt erscheint, als die in *A* befindliche nicht mit Kohle behandelte Lösung. Die relativen Dicken der Schichten geben ein Maass für die entfärbende Kraft der Kohle. Das Instrument findet nur beschränkte Anwendung. Es kommt hier nämlich in Betracht, dass eine Kohle oft weniger von einem Farbstoff, aber mehr von einem andern aufnimmt (s. Entfärben), daher zwei Kohlenarten gegen zwei Farbflüssigkeiten sich relativ verschieden verhalten (vergl. d. Art. Chromoskop Bd. II, 2, S. 1218, und Colorimeter Bd. II, 3, S. 163).

Fig. 11.



Decomponiren s. Zersetzen.

Decrepitiren s. Abknistern Bd. I, S. 14.

Deflagrator s. Calorimotor.

Degen, schwarzer, syn. Birkentheer Bd. II, 1, S. 1104

Degeröit, Degeröeit, nach Thoreld's Analyse[1]) 36,6 Proc. Kieselsäure, 13,7 Proc. Wasser, 41,4 Proc. Eisenoxyd, 1,16 Proc. Eisenoxydul, 2,9 Proc. Kalk, 2,5 Proc. Magnesia 0,8 Proc. Thonerde und etwas Phosphorsäure enthaltend, ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct und findet sich als amorphe braune Masse bei Stansvik auf Degerö unweit Helsingfors in Finnland. *K.*

Deggut s. Birkentheer.

Degras, Gerberfett, heisst das beim Entfetten von Sämischleder erhaltene Fett, welches zum Einfetten von lohgarem Leder und sonst verwendet wird (s. Bd. IV, S. 803 und 808). Statt Gerberfett nimmt man wohl ein Gemenge von Thranseife und Thran, und auch im Handel kommen solche Gemenge von Thran mit etwas Thranseife (von Kalk oder Kali) und Wasser (10 bis 20 Proc.) als Degras vor. *Fe.*

Degummiren s. Entschälen (der Seide).

Dehnbarkeit, Ductilität, *Ductilitas*, nennt man die Eigenschaft fester Körper, unter der Einwirkung mechanischer Kräfte eine bleibende Gestaltsveränderung anzunehmen, ohne dass dabei eine Trennung des Körpers erfolgt; solche Körper sind dehnbar, ductil,

---

[1]) Arppe, Analyser af finska mineralier p. 18.

geschmeidig; solche, welche diese Eigenschaft nicht oder nur in sehr geringem Grade haben, spröde. Alle festen Körper nehmen durch Einwirkung äusserer Kräfte Gestaltsänderungen an; diese Aenderung hört aber auch nach Aufhören der Einwirkung der Kräfte wieder theilweise oder vollständig auf. Die Wiederherstellung der früheren Gestalt ist die Wirkung der Elasticität; nur die bleibende Aenderung ist die Folge der Dehnbarkeit. Beides sind Erscheinungen, welche man der Cohäsion zuschreibt. Die Theilchen eines festen Körpers, welcher der Einwirkung äusserer Kräfte entzogen ist, befinden sich unter dem Einflusse der Cohäsionskräfte und der Wärme in einer stabilen Gleichgewichtslage; durch die Einwirkung äusserer Kräfte werden sie aus dieser entfernt, und zwar entweder so, dass sie nach Wegnahme der äusseren Kräfte in die frühere Lage zurückkehren — vollkommene Elasticität — oder sie nehmen eine von der früheren verschiedene stabile Gleichgewichtslage an — mit Dehnbarkeit verbundene Elasticität —, oder sie bleiben in der Lage, in welche sie unter der Einwirkung der äusseren Kräfte gebracht wurden — vollkommene Dehnbarkeit. Es scheint nicht, dass die Dehnbarkeit ohne Elasticität in der Natur vorkommt; dagegen scheinen Körper die durch grössere Kräfte, z. B. einen Zug, bereits eine Dehnung erlangt haben, für kleinere Kräfte, welche in derselben Weise wirken, sich als vollkommen elastisch zu zeigen. Ist die Elasticität nur gering, dagegen die Verschiebbarkeit der Theilchen gross und durch kleine Kräfte erreichbar, so heisst der Körper plastisch, bildsam, knetbar, wie z. B. feuchter Thon, Glaserkitt; die Dehnbarkeit nähert sich der vollkommenen. Ist eine grosse Verschiebbarkeit der Theilchen vorhanden, erfordert aber die Verschiebung der Theilchen eine grössere Kraft, so heisst der Körper zähe.

Man weiss bis jetzt nur wenig über die Dehnbarkeit, und beinahe nur über die der Metalle. Nach Prechtl folgen sich die Metalle bei der Bearbeitung durch Hämmern, Walzen und Ausziehen zu Draht hinsichtlich ihrer Dehnbarkeit in folgender Ordnung:

beim Hämmern: Blei, Zinn, Gold, Zink, Silber, Kupfer, Platin, Eisen;
beim Walzen: Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Zink, Platin, Eisen;
beim Ziehen: Platin, Silber, Eisen, Kupfer, Gold, Zink, Zinn, Blei.

Zu den ductilen Metallen rechnet man noch aussser den genannten: Palladium, Kadmium, Nickel, Aluminium, Natrium, Kalium, Lithium, festes Quecksilber; spröde sind: Antimon, Wismuth, Mangan, Tellur, Chrom, Tantal, Titan, Molybdän, Wolfram, Rhodium, Uran, Cerium. Doch ist die Grenze begreiflich keine bestimmte, auch hängt die Ordnung, in welche die Metalle oben gebracht sind, wesentlich von der Art der Behandlung ab. Bei allen drei Operationen erleiden die Metalle eine Zusammendrückung rechtwinklig auf die Richtung, nach welcher die Streckung erfolgt; beim Hämmern wird das Metall rechtwinklig auf die Richtung des Schlags nach allen Seiten hin gleich gestreckt, beim Walzen in der Richtung des Walzens vielmehr als rechtwinklig dazu; beim Drahtziehen erleidet das Metall nach jeder Richtung rechtwinklig auf die Richtung des Streckens die gleiche Zusammendrückung. Die Verschiedenheit in den Operationen macht die Verschiedenheit in der Ordnung der Metalle erklärlich.

In der Regel wird die Dehnbarkeit mit Erhöhung der Temperatur grösser, so ist dies namentlich beim Eisen und dem bei gewöhnlicher Temperatur sehr spröden Glase der Fall, während in sehr niederer

Temperatur Eisen spröde wird. Eine Ausnahme von dieser Regel macht Zink; dieses Metall ist bei der Kälte und bei 200° C. spröde, so dass man es bei letzterer Temperatur sogar mit Leichtigkeit zu Pulver stossen kann. Zwischen 100° und 150° C. ist es dagegen dehnbar, und behält bei dieser Temperatur ausgewalzt oder ausgezogen die Biegsamkeit auch bei niederer Temperatur. Blei und Zinn sind ebenfalls spröde bei einer Temperatur, die ihrem Schmelzpunkte nahe liegt. Kupfer schmiedet sich viel besser in kaltem als in warmem Zustande.

Beim Hämmern, Walzen und Ausziehen durch ein Ziehloch werden auch die vorher dehnbarsten Metalle spröde, weshalb man sie während diesen Operationen mehrmals ausglüht. Es scheint, dass die ungleichartige Anordnung der Theilchen, welche durch das einseitige Zusammendrücken und Strecken nach anderer Richtung hervorgerufen wird, diese Sprödigkeit veranlasst, und dass durch das Ausglühen, Anlassen, den Theilchen die Möglichkeit gegeben wird, sich gleichartiger, isotroper anzuordnen. Durch die genannten Operationen werden die Metalle dichter, und zwar durch Hämmern mehr als durch Walzen und Ausziehen; das Ausglühen ändert diese Dichte abermals, bei den Drähten vermindert es die Dichte, indem der Durchmesser grösser wird, vorausgesetzt, dass das Glühen so vorgenommen wurde, dass keine Oxydation vorkam. Bei gewalzten Metallen fand dagegen Baudrimont[1]) die Dichte nach dem Glühen grösser als vorher.

Beim Ausziehen ohne Ziehloch findet eine Ausdehnung statt, so fand Lagerhjelm[2]) das specif. Gewicht des ungestreckten Eisens = 7,821, dagegen das des abgerissenen Eisens an den abgerissenen und gedehnten Enden 7,777. Beim Ziehen durch ein Ziehloch wird das Metall nach der Richtung des Ziehens ausgedehnt, rechtwinklig darauf zusammengedrückt; diese Zusammendrückung hebt sich zum Theil wieder durch die Elasticität auf, weshalb kein Draht, mit Ausnahme des Goldes, ohne Kraftanstrengung durch das Loch geht, durch das er gezogen wurde. Nach dem Ausglühen ist auch hier zuweilen das specif. Gewicht geringer als bei dem ungestreckten Metalle.

Wie Walzen und Hämmern die Sprödigkeit und Härte der Metalle vermehrt, so thut dies auch das schnelle Abkühlen des erhitzten Körpers, worauf das Härten des Stahls und anderer Körper beruht. Umgekehrt vermindert langsames Abkühlen die Sprödigkeit — Kühlöfen für Glas Anlassen des glasharten Stahles. Eigenthümlich verhält sich Glockenmetall, welches glühend abgekühlt hämmerbar ist, durch langsames Abkühlen aber hart und spröde wird (Darcet).

Vermöge der grossen Dehnbarkeit mancher Metalle ist es gelungen, diese in äusserst dünnen Blättchen oder Drähten darzustellen, so bei Gold (s. Bd. III, S. 650) und bei Silber (Bd. VII, S. 891).

Wollaston hat Gold- und Platindrähte von ausserordentlicher Feinheit dadurch dargestellt, dass er ein kurzes Stück Silberdraht durchbohrte, den genau passenden Gold- oder Platindraht in dieses Loch steckte, und das Ganze ausziehen liess, endlich aber das Silber durch Salpetersäure entfernte. Auf diese Weise erhielt er Platindrähte von $^{1}/_{40000}$ Zoll Dicke. Becquerel hat auf ähnliche Weise Stahldraht,

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LX, p. 78.
[2]) Pogg. Annal. Bd. XIII, S. 408.

den er mit Silber bekleidete und dann auszog, endlich das Silber durch Quecksilber entfernte, in einer Dicke von $^1/_{80}$ Millimeter dargestellt.

(P.) Hz.

Deïamba[1], Tabak von Congo ist eine in sumpfigen Gegenden des Congo wild wachsende Pflanze, deren Blüthen beim Rauchen narkotische Wirkung hervorbringen, wozu sie in dortiger Gegend vielfach benutzt wird.

Dekahexyl v. Berzelius s. unter Naphtalin Bd. V, S. 433.

Dekaoctyl, syn. Naphtalin (s. Bd. V, S. 429).

Dekapentyl von Berzelius, die Verbindungen des Naphtalins, welche $C_{20}H_5$ (in Atomen $C_{10}H_5$) enthalten (s. Bd. V, S. 468).

Dekatetryl von Berzelius, die Verbindungen des Naphtalins, welche $C_{20}H_4$ (in Atomen $C_{10}H_4$) enthalten (s. Bd. V, S. 468).

Delanovit, syn. Dalanouit S. 338.

Delessit, Eisenchlorit, *Chlorite ferrugineuse*, nach Delesse[2] der Formel des Chlorits sich nähernd, mit beträchtlichem Eisengehalte, findet sich in Höhlungen von Porphyren, wie von Belfahy in den Vogesen, des Mandelsteinporphyr von Oberstein und von Zwickau, und ist fasrig bis erdig, dunkelgrün, durch beginnende Zersetzung rostfarben; im Glaskolben erhitzt, giebt dieses Mineral Wasser, wird dunkler oder tombackbraun, mit metallischem Schiller; vor dem Löthrohre schmilzt es schwer an den Rändern zu schwarzer magnetischer Schlacke, von Säuren wird es zersetzt Kieselgallerte abscheidend. *K.*

Deliquesciren, Zerfliessen. Manche hygroskopische leicht lösliche Körper ziehen an der Luft schnell so viel Feuchtigkeit an, um sich darin zu lösen: sie deliquesciren oder zerfliessen, es sind deliquescirende oder zerfliessliche Körper. Solche Körper sind z. B. das kohlensaure Kali (die durch Zerfliessen erhaltene Lösung war das *Oleum tartari per deliquium* der älteren Chemiker), Chlorcalcium u. a. m. Das schnellere oder langsamere Zerfliessen der Körper hängt natürlich von dem Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre ab; manche Körper verwittern an trockener und zerfliessen an feuchter Luft. Ein Zerfliessen an der Luft kann zuweilen auch von chemischen Veränderungen veranlasst oder begleitet sein, so z. B. das Zerfliessen des Phosphors durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser. *Fe.*

Delphinfett, *Huile de dauphin.* Das Fett von *Delphinum Phocena* und von *D. globiceps* ist (1817) von Chevreul untersucht. Das erstere ist dickflüssig, blassgelb, riecht thranartig, von 0,937 specif. Gewicht; es löst sich in 5 Thln. siedendem Alkohol von 0,82 specif. Gewicht. Das Fett ist frisch neutral, beim Stehen an der Luft wird es bald braun und sauer.

Das Fett von *D. globiceps* ist citrongelb, von 0,918 specif. Gewicht. 100 Thle. Alkohol von 0,81 specif. Gewicht lösen bei 70° C. 110 Thle. Fett.

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XIV, p. 201.
[2]) Annal. des min. T. XII, p. 195; T. XVI, p. 520.

Beide von Chevreul[1]) untersuchten Delphinfette scheiden sich beim Stehen bei 0° in ein festes schwer verseifbares Fett und in ein Oel, welches bei 15° C. weich und butterartig, bei 20° C. flüssig ist, und sich bei 70° C. in 2/3 Thln. Alkohol von 0,829 specif. Gewicht löst; dieses Oel soll beim Verseifen neben den gewöhnlichen Fettsäuren zwei schwierig verseifbare Fette hinterlassen.

Beide Delphinfette lassen sich verseifen und bilden Glycerin (und Aethal) neben Cetinsäure, Margarinsäure, Oleïnsäure und Phocensäure (Valeriansäure). Aus einzelnen Delphinfetten wurde etwa 1/10 dieser flüchtigen Säure erhalten. Berthelot[2]) erhielt aus zwei Delphinfetten aus dem einen etwa 0,01, aus dem andern 0,1 flüchtiger Fettsäure, die fast vollständig aus Valeriansäure bestand.

Wird das Delphinfett mit 9/10 Thln. absolutem Alkohol digerirt, der Alkohol von der kalt filtrirten Lösung abdestillirt, der Rückstand mit kaltem wässerigen Weingeist ausgezogen und diese Lösung verdunstet, so bleibt ein bei 17° C. vollkommen flüssiges Oel von schwach ätherartigem Geruch und specif. Gewicht von 0,954. Chevreul nennt dieses Oel Phocenin; es giebt, nach ihm, bei der Verseifung 59 Oelsäure auf 33 Phocensäure (wasserfreie) und 15 Glycerin. *Fe.*

Delphinin. Eine stickstoffhaltende Pflanzenbase in dem Samen von *Delphinium Staphisagria* (Stephanskörner). Formel ist noch nicht bestimmt; die von Couërbe[3]) gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{60}H_{40}N_2O_5$, für deren Richtigkeit aber keinerlei Controle weder in Bezug auf Reinheit der Substanz noch auf Atomgewicht vorliegt. Das Delphinin ist fast gleichzeitig von Brandes[4]) und von Lassaigne und Feneuille[5]) dargestellt, später von Couërbe[6]) untersucht; nach Letzterem ist es in dem grauen und bräunlichen, nur in geringer Menge in dem schwarzen Samen von *Delphinium* enthalten.

Unrein wird dieser Körper erhalten, wenn man die zerquetschten Samen mit Weingeist auskocht, beim Erkalten des Filtrats scheidet sich sehr unreines Delphinin ab. Henry[7]) zieht die Samen mit verdünnter Schwefelsäure aus, versetzt mit überschüssigem Kalk, wäscht den Niederschlag mit Wasser ab, behandelt mit verdünnter Schwefelsäure und fällt das Filtrat mit Ammoniak. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen mit Alkohol ausgekocht; beim Verdampfen des Filtrats bleibt unreines Delphinin als gelbe harzige Masse.

Nach Couërbe wird reines Delphinin aus zerstossenem Samen durch Ausziehen mit Alkohol dargestellt. Die mit etwas Wasser versetzte Tinctur wird abgedampft, der röthlich schwarze Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so lange die Lösung sich noch deutlich färbt; das Filtrat wird mit kohlensaurem Kali oder mit Am-

---

[1]) Recherches sur les corps gras. Paris 1823, p. 99 u. 198. — [2]) Journ. de pharm. et de chim. Janv. 1855, p. 34; Buchner's N. Repert. 1855, S. 114.

[3]) Es wurde:

	gefunden	berechnet: $C_{60}H_{40}N_2O_5$.
Kohlenstoff	76,7	76,8
Wasserstoff	8,8	8,6
Stickstoff	5,9	5,9
Sauerstoff	7,6	7,7

Fresenius (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 152) nimmt die Formel $C_{54}H_{38}N_2O_4$ an.

[4]) Schweigg. Journ. Bd. XXV, S. 369. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XII, p. 358. — [6]) Ibidem T. LII, p. 352. — [7]) Journ. de pharm. T. XVIII, p. 661.

moniak gefällt und der Niederschlag mit kochendem Alkohol und Thierkohle behandelt, worauf das Filtrat beim Abdampfen unreines Delphinin (5 bis 6 Thle. von 1000 Thln. Samen) zurücklässt. Um es zu reinigen, löst man es in mit wenig Schwefelsäure angesäuertem Wasser, und setzt zu dem Filtrat tropfenweise verdünnte Salpetersäure (1 Thl. Säure $^1/_2$ Thl. Wasser); es scheidet sich hierbei eine dunkle harzartige Masse ab; nach 24stündigem Stehen filtrirt man die farblose Flüssigkeit ab und fällt mit verdünnter Kalilauge; der Niederschlag wird getrocknet und mit absolutem Alkohol behandelt. Der beim Abdampfen des Filtrats bleibende gelbe Rückstand wird zur Entfernung von etwas Salpeter mit wenig heissem Wasser abgewaschen und nach dem Trocknen mit Aether behandelt, welcher Delphinin löst, während Staphisaïn (Staphisagrin, s. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 118) zurückbleibt. Beim Verdampfen des Aethers bleibt Delphinin als gelbliche harzige Masse zurück, die beim Zerreiben ein fast weisses Pulver giebt. Das Delphinin ist geruchlos, von scharfem, unerträglich bitterm Geschmack, es wirkt auf die Nasenschleimhäute ohne Niesen zu erregen; es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, diese Lösungen reagiren alkalisch. Es schmilzt bei 120° C. und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Nach Brandes soll es sich mit den Dämpfen von siedendem Wasser etwas verflüchtigen.

Chlorgas zersetzt das Delphinin bei 150° C. unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoffgas; es bildet sich zuerst ein grünes, dann ein braunes Product, wie es scheint ein Gemenge von verschiedenen Chlorsubstitutionsproducten.

Mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure versetzt, wird das Delphinin schmutzig grün, zuletzt gelblich (Eboli).

Das Delphinin löst sich in verdünnten Säuren, die Lösungen werden durch Alkalien flockig gefällt. Die Salze sind nicht näher untersucht.

Das Chlorwasserstoff-Delphinin ist leicht zerfliesslich. 1 Thl. Delphinin soll 0,13 Salzsäuregas absorbiren. Das essigsaure und das schwefelsaure Delphinin hinterlassen beim Verdampfen harte durchsichtige amorphe Massen. Das oxalsaure Delphinin bildet weisse Blättchen; die Lösung von Delphinin in Salpetersäure wird beim Verdampfen gelb und hinterlässt eine gelbe zerfliessliche Salzmasse.

Das Delphinin wirkt innerlich Ekel erregend, auf die Haut eingerieben bringt es Prickeln und Brennen hervor. Es soll auf das Nervensystem wirken, und ist bei chronischen Drüsengeschwülsten angewendet. *Fe.*

Delphinit, syn. Epidot.

Delphinium. Von *D. Staphisagria*, dem Stephanskraut oder Läusekraut, sind die Samen officinell; sie enthalten in 100 Thln., nach Brandes, 19,1 grösstentheils in Alkohol leicht lösliches Oel, 1,4 Stearin, 8,1 Delphinin, dann Gummi, Stärke u. s. w. Sie enthalten, nach Couërbe, auch Staphisagrin, nach Hofschläger's zweifelhafter Angabe eine eigenthümliche Staphisagriasäure (s. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 188).

Delphinöl nennt Chevreul den in kaltem wässerigen Weingeist löslichen Theil des Delphinfetts (s. d. Art.).

Delphinon. Das Aceton der Delphinsäure ist, da diese Säure identisch mit Valeriansäure, Valeron (s. d. Art.).

Delphinsäure, Phocensäure. Diese von Chevreul zuerst im Delphinfett (von *Delphinus Phocena*), dann in den reifen Beeren von *Viburnum Opulus* gefundene Säure ist später als identisch mit Valeriansäure erkannt (s. d. Art.).

Deluc'sche Säule s. elektrische Säule.

Delvauxit, Delvauxène, Phosphoreisensinter, enthält wesentlich Phosphorsäure, Eisenoxyd, Wasser und Kalk, wie die sonst von einander abweichenden Analysen zeigen[1]). Das amorphe Mineral findet sich derb und in nierenförmigen Gestalten, hat muschligen Bruch, bräunlich schwarze bis bräunlich gelbe Farbe, gelben Strich, schwachen Wachsglanz oder ist matt, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, sehr spröde und leicht zerbrechlich und hängt schwach an der Zunge. Härte = 2,5, specif. Gewicht = 1,85. Im Wasser zertheilt es sich nach Art der Bole mit Geräusch in kleine Stücke, ist darin nicht löslich, löst sich aber in Salzsäure. Vor dem Löthrohr zerknistert es und schmilzt zu einer grauen magnetischen Kugel. Es ist bis jetzt auf den Halden eines alten Bleibergwerkes bei Berneau unweit Viseau in Belgien und bei Leoben in Steiermark vorgekommen. *K.*

Demant, syn. Diamant.

Demantblende, syn. Eulytin.

Demantbord, Demantspath, syn. Diamantbord, Diamantspath.

Demetrium. Nach Wittstein's Angabe[2]) ein früher für das Cerium vorgeschlagener Name.

Demidoffit, nach Nordenskiöld[3]), wesentlich wasserhaltiges kieselsaures Kupferoxyd mit Phosphorsäure, wie es scheint, ein Gemenge von Chrysokolla und wasserhaltigem phosphorsauren Kupferoxyd u. a. Es bildet dünne Ueberzüge auf den knolligen Massen des Malachit von Nischne-Tagilsk am Ural, welche himmelblau oder grünlich, matt bis wachsartig glänzend sind. Härte = 2,0; specif. Gewicht = 2,25. Verschieden vom Chrysokolla zeigt es sich besonders durch seine leichte Schmelzbarkeit vor dem Löthrohre. *K.*

Dendriten nennt man baumartige Zeichnungen auf Absonderungsflächen besonders von Kalksteinen und Kalkschiefern, welche durch infiltrirte und zum Theil unter dem Einflusse des Druckes weiter vertheilte braune bis schwarze eisen- oder manganhaltige Pigmente erzeugt werden. Solche Zeichnungen können auch in anderen Mineralen wie z. B. in den Achaten oder Chalcedonen, vorkommen, andererseits auch durch Menge der färbenden Masse ihren Charakter von Zeichnungen verlieren, so dass man das Mineral, z. B. den Psilomelan, in verästelten platt aufliegenden Gestalten findet. Solche dendritische Gebilde bis hinab zu den feinsten dendritischen Zeichnungen können

---

[1]) Delvaux, Annal. des min. T. XIX, p. 300. — Dumont, Pogg. Annal. Bd. XLVII, S. 496. — v. Hauer, Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 1854, S. 67.
[2]) Etym.-chem. Handwörterb. Münch. 1847, Bd. I, S. 400.
[3]) Verhandl. d. Petersb. min. Gesellsch. 1857 bis 1858, S. 161.

auch andere Minerale bilden, wie das Silber und der Strahlkies auf Absonderungsflächen von Thonschiefer, das Eis auf den Fensterscheiben, und oft trägt dann noch die Krystallisation zur Ausbildung solcher Erscheinungen bei, so dass man auch den Ausdruck Dendriten oder denditrische Gestalten auf lineare zusammengesetzte Gruppen übertragen hat, welche an die Verästelung der Bäume und Sträucher erinnern, wie bei Silber, Gold und Kupfer. *K.*

Dendriten-Achat (Dendrachat) und Dendriten-Chalcedon, Dendritenmarmor, werden Achat, Chalcedon und Kalkstein genannt, wenn sie sogenannte Dendriten enthalten, welche wegen ihrer Aehnlichkeit oft für pflanzliche Gebilde gehalten sind.

Dephlegmator, Dephlegmiren, von Phlegma befreien, nannte man schon früher die Operation, deren Zweck es ist, geistige oder saure Flüssigkeiten von Wasser zu befreien. Apparate der Art sind die bei der Fabrikation von Spiritus gebräuchlichen Dephlegmatoren (s. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 140 u. f.).

Dephlogistisiren, Entziehen von Phlogiston, war nach der Stahl'schen Theorie der Process der Verbrennung, weil hier das Phlogiston fortgeht. Als „dephlogistisirt“ wurde daher zum Theil bezeichnet, was wir jetzt oxydirt nennen (s. Bd. VI, S. 22). Dephlogistisirte Luft hiess zuerst der Sauerstoff, dephlogistisirte Salzsäure das Chlor.

Depilatorium. Enthaarungsmittel; als solches dient das Rhusma, *Rhusma turcarum* (s. Bd. VI, S. 863) und das Calciumsulfhydrat (s. Bd. II, 2, S. 670).

Deplaciren, Deplacirung, s. Verdrängen u. Verdrängung.

Dermatin, Dermatit, Serpentinsinter, getropfter Serpentin, nach Ficinus[1]) wesentlich ein wasserhaltiges Magnesiasilicat mit Eisenoxydul, stalaktitisch, nierenförmig bis als hautartiger Ueberzug auf Gängen vorkommend, wie zu Waldheim in Sachsen im Serpentin und zu Graubat in Steiermark auf Bronzit. Das Mineral ist dunkel bis hellgrün, leberbraun, schwach wachsartig glänzend, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, hat gelblich weissen Strich, Härte = 2,5, specif. Gewicht = 2,136. Es hängt nicht an der Zunge, fühlt sich fettig an und riecht angehaucht bitterlich. Vor dem Löthrohre zerklüftend, frittet es etwas, wird schwarz und bedeutend härter. *K.*

Derosne's Salz ward das Narcotin nach seinem Entdecker zuerst genannt.

Descloizit: $2\,PbO.VO_3$, nach Damour[2]). Der Descloizit bildet orthorhombische Krystalle, welche mit einander verwachsen in einem röthlichen thonigen Minerale eingehüllt in einer kieseligen eisenhaltigen Gangmasse vorkommen. Sie sind glänzend, schwärzlich ins Grünliche und Braune gehend, bei durchfallendem Lichte röthlich braun

[1]) Schriften der min. Ges. in Dresden Bd. II, S. 215. — [2]) Annal. de chim. et de phys. T. XLI, p. 72 u. 78.

auch streifig, gelb, braun, schwarz, an den Kanten durchscheinend, haben blassbraunen Strich, die Härte = 3,5 und das specif. Gewicht = 5,839. Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral etwas Wasser, ist vor dem Löthrohre schmelzbar. In verdünnter kalter Salpetersäure ist es löslich mit einem Rückstande von Beimengungen.

In wie weit mit diesem noch nicht genügend bestimmten Minerale aus den La Plata-Staaten in Südamerika ein anderes von Phönixville, Chester Cty. in Pennsylvanien zusammengehört, welches J. L. Smith[1]) analysirte, lässt sich nicht bestimmen. Dasselbe bildet einen dunklen krystallinischen Ueberzug auf Quarz und eisenschüssigen Thon, zeigt unter dem Mikroskope linsenförmige Krystalle, die im Ganzen dunkel purpurfarben hyacinthroth durchscheinend sind, dunkelgelben Strich geben und 11,7 Proc. Vanadinsäure, 20,14 Molybdänsäure, 55,01 Proc. Bleioxyd, 5,9 Proc. Thonerde, Eisen- und Manganoxyd, 1,13 Proc. Kupferoxyd, 2,94 Wasser, 2,21 Sand ergaben. Sie sind von Manganit und Wulfenit begleitet, vielleicht auch damit gemengt. *K.*

Desinfection, Desinficiren, das ist das Entfernen oder Zerstören von Ansteckungsstoffen, oder das Reinigen von inficirten Gegenständen. Es handelt sich bei der Desinfection zugleich häufig um riechende Stoffe, die sich in der Atmosphäre verbreitet haben oder verbreiten können, zuweilen auch um Zerstörung von Contagien und Miasmen, besonders von solchen, welche beim Faulen von Thier- oder Pflanzensubstanzen entstehen. Es können hier nur die gewöhnlichsten Fälle der Desinfection besprochen werden.

Wenn wir riechende oder schädliche Stoffe in der freien Atmosphäre in grösserer Verbreitung treffen, können wir der grossen Masse der Atmosphäre gegenüber eine Zerstörung derselben nicht versuchen, abgesehen davon, dass wir die Contagien meist zu wenig kennen, um auf sie wirken zu können. Was uns hier allein übrig bleibt, ist die Aufsuchung der Ursachen, der Infectionsheerde, und ihre Entfernung wo wir sie kennen gelernt haben, darum das Trockenlegen von Morästen das Desinficiren von Auswurfstoffen u. s. w.

Wenn wir in eingeschlossenen begrenzten Räumen, Zimmern, Kellern u. s. w. Luft haben, die durch Entziehen von Sauerstoff oder Bildung von Kohlensäure (Athmen von Menschen und Thieren, Brennen von Kerzen u. dergl.), oder durch Kohlendunst, oder durch Entwickelung fremdartiger Gase (Eindringen von Kohlensäure in Keller, Höhlen Gruben u. s. w., von Leuchtgas u. a. m.) unathembar geworden ist, so gilt es die Luft zu wechseln, zu ventiliren durch Oeffnen von Fenstern oder Thüren, durch Ventilation mittelst Oefen und Kamine, oder durch Absaugen der verdorbenen und Einbringen frischer Luft mittelst mechanischer Apparate (künstliche Ventilation). Zuweilen kann es ausführbar und zweckmässig sein, die schädlichen Gase durch Absorption zu entfernen, z. B. die Kohlensäure durch Kalkhydrat, durch Lösungen von reinem oder kohlensaurem Alkali.

Wo es sich darum handelt, ohne bedeutenden Luftwechsel, z. B. in Krankenzimmern riechende Stoffe, Contagien weniger bemerkbar oder schädlich zu machen, benutzt man häufig Räucherungen. Die Räucherungen durch Erhitzen von Harzen, aromatischen Hölzern oder

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 433.

Früchten, Gewürzen, Blumen oder Gemischen derselben (Benzoë, Wachholderholz und -Beeren, Räucherpulver, Räucherkerzen, Räucheressenzen und ähnliches), von Essig[1]) (aromatischer Essig, *vinaigre des quatre voleurs*) oder von Theer, hüllen hauptsächlich den üblen Geruch ein und verdecken ihn ohne ihn zu zerstören, zum Theil mögen aber auch die ätherischen und brenzlichen Oele Ozonbildung und dadurch eine Oxydation der Riechstoffe veranlassen (s. unten S. 394).

Früher wurden Chlorräucherungen nicht selten angewendet, wie sie Fourcroy und Guyton Morveau zuerst als sehr wirksam gerühmt hatten. Chlor zersetzt bekanntlich Schwefel- und Phosphorwasserstoff, Schwefelammonium, es zersetzt alle organische Stoffe und vernichtet überhaupt organisches Leben. Es wirkt daher zweifellos auch auf Contagien und Miasmen zerstörend ein. Wegen der heftigen Wirkung auf die Respirationsorgane sind Chlorräucherungen hauptsächlich nur in unbewohnten Räumen anwendbar; dabei ist zu beachten, dass Chlor die organischen Gewebe, Papier, viele Farbstoffe leicht zerstört, daher seine Anwendung zum Räuchern von Waaren, Briefen, Kleidern u. s. w. immer grosse Vorsicht erfordert. Zu Chlorräucherungen wendet man das gewöhnliche Gemenge von Braunstein mit Salzsäure oder mit Kochsalz und Schwefelsäure an (s. unter Chlor Bd. II, 2, S. 1077). Siegel nimmt ein Gemenge von 3 Thln. Braunstein, 1 Thl. trockener Thonerde, 1 Thl. Kochsalz und 1 Thl. Eisenvitriol; das innige Gemenge dieser Substanzen wird mit Wasser versetzt zu Kugeln geformt, die an der Luft getrocknet und auf Kohlen erhitzt Chlorgas entwickeln.

Auch durch Zersetzen von Chlorkalk mit Essig oder verdünnter Salzsäure oder mit saurem schwefelsauren Kali entwickelt man Chlor. Zum Räuchern in Krankenzimmern, wo sich nur wenig Chlor auf ein Mal entwickeln darf, nimmt man Chlorkalk allein, welchen man auf flachen Gefässen der Luft aussetzt, deren Kohlensäure hier unter Vermittelung der Feuchtigkeit eine sehr allmälige Entwickelung von Chlor zur Folge hat. Oder man stellt auch Chlorwasser in flachen Schalen auf.

Mialhe empfiehlt für gleichförmige schwache Chlorentwickelung: auf eine mit Chlorkalk gefüllte Flasche ein oben offenes unten in eine Spitze ausgezogenes Gefäss zu setzen (etwa einen Scheidetrichter), das mit Salzsäure gefüllt ist, und diese tropfenweise auf den Chlorkalk fallen lässt. Damit das Chlor entweichen kann, steckt man zwischen den Hals der Flasche und das hineinreichende Gefäss einen Glasstab. Sehr einfach und zweckmässig lassen sich solche Chlorräucherungen in Krankenstuben ausführen, wenn man Tücher in Chlorkalklösung getaucht aufhängt und sie, sobald sie getrocknet sind, wieder mit der Lösung befeuchtet.

Man nimmt auch Gemenge von 2 Thln. Chlorkalk mit 1 Thl. schwefelsaurer Thonerde (oder mit Eisenoxyd-, Zinkoxyd- oder Bleioxydsalz), unter Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft entsteht hier freie unterchlorige Säure, die sich verflüchtigt (Collins).

Schweflige Säure wird nicht selten als Desinfectionsmittel angewandt, da sie bekanntlich im hohen Grade fäulnisswidrig wirkt (Ein-

---

[1]) Kleist's luftreinigendes Pulver ist ein Gemenge von 18 Thln. doppeltschwefelsaurem Kali, 5 Thln. Bleizucker, $3^1/_4$ Thln. Braunstein; beim Erhitzen entwickelt es Essigsäuredampf und Sauerstoffgas.

brennen von Bier- und Weinfässern). Wie Schönbein meint, veranlasst schweflige Säure die Bildung von Ozon und wirkt so auf organische Substanzen wie auf Contagien indirect oxydirend. Die schweflige Säure lässt sich leicht durch Verbrennen von Schwefel, Schwefelfäden oder Schwefelspänen (Einschwefeln) darstellen; Erhitzen von Salpeter mit Schwefel ist weniger einfach, die Gasentwickelung nicht so gleichförmig. Pettenkofer hat darauf aufmerksam gemacht, dass schweflige Säure sehr geeignet ist zum Räuchern von Abtritten u. s. w. In bewohnten Räumen darf natürlich nicht viel schweflige Säure entwickelt werden, da dieses Gas unathembar ist.

Dämpfe von Salpetersäure und Salzsäure werden wohl nicht leicht zum Räuchern angewendet; der Zweck könnte nur sein, gasförmige basische Körper zu binden.

Das Abbrennen von Schiesspulver veranlasst wohl nur durch plötzliche Ausdehnung eines Theils der Luft Luftwechsel; eine Verbesserung der Luft kann es nicht bewirken. Frisch abgelöschte Kohlen absorbiren reichlich Gas, namentlich Schwefelwasserstoff und überhaupt riechende Stoffe; man kann daher durch frisch ausgeglühte Kohlen die Luft desinficiren. Man nimmt hierzu leichte Holzkohle. Stenhouse[1]) schlägt vor, die absorbirende Eigenschaft der Holzkohle zu benutzen, um unreine mit riechenden und faulenden Stoffen geschwängerte Luft zu filtriren, ehe sie in Wohnungen tritt; er hat auch mit Kohle gefüllte Respiratoren construirt, um die Arbeiter z. B. beim Entleeren von Cloaken vor der Einwirkung der hier auftretenden lästigen und schädlichen Gase zu schützen.

Als Räuchermittel verdienen ferner die Dämpfe von flüchtigen Oelen, Aether u. s. w. Erwähnung und Beachtung. Bringt man auf ein Läppchen Baumwollen- oder Leinengewebe, oder auf Fliesspapier einige Tropfen Terpentin-, Lavendel-, Rosmarinöl oder dergl. und hängt es in einem Zimmer auf, so werden die riechenden Stoffe bald zerstört; nach Schönbein unzweifelhaft durch Ozonbildung und dadurch bewirkte Oxydation der Riechstoffe; solche Räucherungen zerstören z. B. leicht den Speisegeruch, sie haben sich namentlich auch in Krankenzimmern sehr wirksam gezeigt, wo die Luft durch faulende Auswurfstoffe oder dergl. im hohen Grade verpestet war. Aehnlich wie diese Oele wirkt der am glühenden Platin verdampfende Alkohol, Aether (Davy's Platinräucherlämpchen). Die flüchtigen Bestandtheile des Steinkohlentheers scheinen besonders desinficirende Eigenschaften zu haben (s. unten).

Es erscheint kaum nöthig zu bemerken, dass wenn Räume, wie Krankenzimmer u. s. w. desinficirt werden sollen, eine mechanische Reinigung der Localitäten, Wände, Böden u. s. w., wie der Kleidungsstücke, der Geräthschaften von Kranken u. s. w. oft unerlässlich ist. Sorgfältiges Abwaschen mit Wasser und überhaupt mechanische Reinigung mag zuweilen hinreichend sein; in vielen Fällen werden beim Abwaschen Säuren, Laugen, Chlorkalk oder wässerige schweflige Säure, auch mangansaures und übermangansaures Kali mit Vortheil angewandt. Zur Zerstörung von Thierkeimen (z. B. der Krätzmilben, von Ungeziefer in Kleidungsstücken) genügt oft ein längeres Erhitzen auf

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 186.

70° bis 80° C.[1]). Aehnliches Verfahren hat man wohl angewendet zum Desinficiren von Waaren, Briefen, Kleidungsstücken u. dergl., welche aus Gegenden kommen, in denen gelbes Fieber, Cholera u. s. w. herrschen. Die Kleidungsstücke von Hautkranken werden auch wohl durch gasförmige schweflige Säure gereinigt. Schröder[2]) hat gezeigt, dass einzelne Fäulnissfermente bei 100° C. nicht leicht vollständig zerstört werden, sondern erst durch etwas höhere Temperatur ihre Lebensfähigkeit verlieren; in wieweit dies von manchen Contagien gilt, ist nicht ermittelt.

In vielen Fällen zeigen sich die Quellen der Fäulnissstoffe sehr deutlich und es liegt dann nahe, die Entwickelung von fauligen und riechenden Stoffen zu verhindern. Die gewöhnlichste Ursache der Entwickelung von riechenden Stoffen sind die Auswurfsstoffe von Menschen und Thieren; man hat in neuester Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass die beim Faulen derselben sich so reichlich entwickelnden gasförmigen Producte wesentlich zur Verunreinigung der Luft beitragen müssen, und leicht auch die Fortpflanzung von Contagien veranlassen können. Nachdem Pettenkofer's Beobachtungen gezeigt haben, wie durch solche Fäulnissproducte der Excremente die Fortpflanzung der Cholera vermittelt werden kann, erscheint es unerlässlich, Einrichtungen zu treffen, um die Entwickelung von Fäulnissproducten aus den Abtrittgruben zu verhindern oder solche Fermente zu zerstören. Man hat namentlich die Gruben von wasserdichten Materialien hergestellt, damit nicht die gelösten Stoffe durchsickern und sich in den umgebenden Boden ausbreiten können, wo sie leicht faulen und übelriechende Gase erzeugen würden. Aus diesem Grunde ist es auch unzweckmässig, poröse Körper, wie Holz, mit den Düngstoffen in Berührung zu bringen, weil hier ein Durchdringen derselben mit den organischen Producten nicht zu vermeiden ist, und eine solche Vertheilung die Fäulniss begünstigen muss. Man hat ferner die Gruben möglichst dicht geschlossen, dass nicht ein starker Luftwechsel stattfinde; die unvermeidlich sich entwickelnden Gase sind durch besondere Kamine so abgeführt, dass sie nirgends in bewohnte Räume dringen können. Oder man hat die Auswurfsstoffe sogleich durch fliessendes Wasser fortgeführt, wie das im grösseren Maassstabe namentlich in England gebräuchlich ist. Dieses Verfahren bietet aber den Nachtheil, dass diese Stoffe den Flüssen zugeführt werden und dadurch einen Theils der Landwirthschaft verloren gehen, anderen Theils leicht das zum Gebrauch bestimmte Wasser verunreinigen, und so dennoch einen nachtheiligen Einfluss auf den Menschen ausüben können. Die angedeuteten Einrichtungen der Gruben wie das Abführen der Excremente mit Wasser erfordern Vorrichtungen von so rein mechanischer Natur, dass sie mehr den Architekten als den Chemiker berühren, wenn ihre Wichtigkeit und Zweckmässigkeit von ersteren oft auch nicht hinreichend erkannt oder richtig beurtheilt wird. Neben diesen mechanichen Einrichtungen, deren richtige Construction die Kenntniss gewisser chemischer und physikalischer Grundsätze voraussetzt, dienen dann chemisch wirkende Stoffe, welche, den Auswurfsstoffen zugesetzt, die Bildung und Verbreitung

---

[1]) Thorr hat einen Heizofen der Art beschrieben im Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1855, S. 253; Polyt. Centralbl. 1855, S. 885. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 278.

übelriechender Gase verhindern sollen. Robinet schlug vor, in die Abtrittsgruben Oel zu bringen, um die Berührung der Luft mit den Auswurfsstoffen zu verhindern.

Die Stoffe, welche den Excrementen zugesetzt werden, um sie geruchlos zu machen, sind namentlich solche, welche das flüchtige kohlensaure Ammoniak und das Schwefelammonium in weniger flüchtige und geruchlose Ammoniumverbindungen (Sulfat und Chlorid) überführen, und welche zum Theil auch den Schwefel des Ammoniumsulfurets in unlösliches geruchloses Sulfid verwandeln. Man verwendet so namentlich Eisenvitriol, Manganvitriol oder Manganchlorür (Rückstand von der Chlorbereitung), Zinkvitriol (von den galvanischen Apparaten der elektrischen Telegraphen). Der Gyps wirkt wie die genannten Salze auf das kohlensaure Ammoniak zersetzend ein. Man wendet den Gyps im gepulverten Zustande, die erst genannten Salze zuweilen auch so oder besser in Lösungen an. Ein sehr vielfach angewandtes Mittel ist der Eisenvitriol, ein Salz, welches besonders von Schattenmann wiederholt empfohlen ward; er nimmt auf 1 Hectoliter Grubeninhalt 2 bis 3 Kilogrm. Vitriol; nach Louvet-Milan[1]) sind 3 Kilogrm. Eisenvitriol genügend für 100 Liter Grubeninhalt; Begemann[2]) nimmt 36 Pfd. Eisenvitriol und 2 Pfd. Chlorkalk für 1000 Cubikfuss Grubeninhalt, die beiden Substanzen werden, jede für sich mit Wasser angerührt, dem Grubeninhalt zugesetzt. Louvet-Milan nimmt ein Gemenge von 1 Kilogrm. Eisenvitriol, 0,3 Liter Kalkpulver, 0,2 Liter Kohlenpulver, 0,2 Liter Russ und 2 Liter Wasser. Berthoud verwendet ein Gemenge von 2 Thln. Eisenvitriol, 1 Thl. Kupfervitriol, 1 Thl. Zinkvitriol 1 Thl. Alaun, 60 Thln. Kohlenpulver und 35 Thln. Gyps (Bauschutt). Siret[3]) mengt den Eisenvitriol mit Kohle welche mit bituminösen Substanzen imprägnirt ist, und setzt nach der Desinfection noch gepulverten gebrannten Kalk zu.

Nach Ellermann und Terreil hat Eisenchlorid in besonders hohem Grade die Eigenschaft, faulende Thierstoffe geruchlos zu machen. Nach im grossen Maassstabe von Hofmann und Frankland[4]) angestellten Versuchen wirkt dieses Mittel besonders günstig, um den Inhalt von Cloaken geruchlos zu machen und das Eintreten der Fäulniss zu verhindern; um 15000 Vol. Cloakenmasse zu desinficiren genügte 1 Vol. neutraler Eisenchloridlösung von 1,45 specif. Gewicht. Bei vergleichenden Versuchen mit diesem Mittel, mit Chlorkalk und mit Kalk, zeigte es sich wohlfeiler, Fäulniss trat viel weniger leicht wieder ein als bei Kalk und selbst bei Chlorkalk, und die Masse klärte sich schneller als bei den anderen Mitteln. Das Eisenchlorid giebt an die Stoffe unzweifelhaft einen Theil seines Chlors ab und bildet so Eisenchlorür, welches sich dann mit den eiweisartigen Stoffen wahrscheinlich zu unlöslichen Verbindungen vereinigt.

Dales nimmt eine Lösung von Eisenchlorür-Chlorid (Lösung von Magneteisenstein in Salzsäure) von etwa 1,45 specif. Gewicht, für sich oder gemengt mit einem gleichen Volumen einer Lösung von Manganchlorür von 1,15 specif. Gewicht.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVI, S. 237; Polyt. Centralbl. 1851. S. 320. — [2]) Polyt. Centralbl. 1852, S. 1424. — [3]) Compt. rend. T. XX, p. 1029: Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVI, S. 255 u. S. 336. — [4]) Civ. Eng. and Archit. Journ. Oct. 1859, p. 325; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 50; Chem. Centralbl. 1860, S. 398.

Mit gutem Erfolg lassen sich oft mangansaure und übermangansaure Salze anwenden, die durch rasche Oxydation der faulenden Stoffe oft auffallend günstig wirken (Condy[1]).

Bekanntlich wirkt Kohlenpulver stark desinficirend; Turnbull und Stenhouse[2]) zeigen, dass thierische Substanzen, Cadaver z. B., in Holzkohlenpulver aufbewahrt, sich zersetzten, ohne Entwickelung übelriechender Gase; die Kohle kann also auch zum Desinficiren für Auswurfsstoffe angewandt werden. Nach Moride[3]) ist die Boghead-kohle (s. d. Art.) besonders wirksam, was aber von Anderen bestritten ist. Ein besonders kräftiges Desinfectionsmittel hat man in neuerer Zeit im Steinkohlentheer[4]) gefunden; Siret und dann Bayard hatten auf die desinficirende Eigenschaft desselben besonders aufmerksam gemacht. Perreymond nahm den Steinkohlentheer besonders um die Fäulniss des Harns zu verhüten, 1 Kilogrm. auf 100 Liter. Corne und Demeaux[5]) wenden, wie es scheint mit sehr grossem Erfolg, ein Gemenge von 100 Thln feingepulvertem Gyps mit 1 bis 4 Thln. Steinkohlentheer für therapeutische Zwecke bei Wunden an; nach manchen Erfahrungen ist dieses Mittel im hohen Grade gegen Spitalfäulniss wirksam. Zum Desinficiren von Cloaken nimmt man statt Gyps Sand, Erde oder einen anderen indifferenten Körper und mengt diesem 2 bis 5 Proc. Steinkohlentheer zu[6]). Nach Cabanes desinficirt 1 Liter solchen Gemenges 5 Liter Grubeninhalt. Es erscheint unzweifelhaft, dass der Geruch der faulenden Stoffe hier wirklich zerstört, nicht etwa nur durch den Theergeruch verdeckt wird. Dumas schreibt die Wirksamkeit des Mittels den flüchtigen Oeldämpfen zu, indem diese Ozonbildung veranlassen. Calvert nimmt an, dass das Phenol des Theers der desinficirende Bestandtheil desselben sei. Douglas[7]) nimmt auch, um die Luft in Ställen geruchlos zu machen, Magnesia haltenden Kalkstein, der mit schwefliger Säure gesättigt und dann mit $^1/_{20}$ Phenol versetzt wird. Lemaire[8]) hat auch wässerige Lösungen von Phenol sehr wirksam gefunden. Soldan hatte bituminöse Erde als Desinfectionsmittel mit Erfolg benützt.

In gleicher Weise und durch die gleichen Mittel wie die Auswurfsstoffe in den Cloaken können die Düngstoffe in den Dünggruben desinficirt werden; hier darf nun Gyps als besonders empfehlenswerth bezeichnet werden; doch hat man von der Anwendung von Eisenvitriol als Desinfectionsmittel keine nachtheilige Einwirkung auf die Vegetation bemerkt[9]).

Eine wesentliche Quelle zur Verunreinigung der Luft bilden in den Städten die Gossen, welche pflanzliche und thierische Abfälle theils gelöst, theils ungelöst fortführen. Chevreul hat gezeigt, dass hier durch Einwirkung der Fäulniss auf Gyps Schwefelcalcium, und in Berührung mit Eisen dann Schwefeleisen entstehe; zugleich bildet sich kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium. Nach Mangon[10]) ist Kalkmilch ein passendes Desinfectionsmittel für die Gossen; 40 bis

---

[1]) Moniteur industr. 1859, Nr. 2363; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 62. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 186. — [3]) Polyt. Centralbl. 1859, S. 1455; Compt. rend. T. XLIX, p. 242. — [4]) Compt. rend. T. XLIX, p. 157. 199, 408, 445. — [5]) Polyt. Centralbl. 1859, S. 1764. — [6]) Vergl. auch Cosmos par Moigno 1861, p. 281. — [7]) Polyt. Centralbl. 1857, S. 1599. — [8]) Cosmos par Moigno 1861, p. 286. — [9]) Siehe das Weitere unter Dünger. — [10]) Compt. rend. T. XLIII, p. 964; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 150.

50 Grm. Kalk mit Wasser zu einer Milch angerührt desinficirt 100 Liter Gosseninhalt schnell, indem sich eine klare Lösung und ein Bodensatz von einander scheiden. Mannig nimmt unreinen Alaun zum Desinficiren von Gossenschlamm: 1 Vol. Alaunschlamm soll 2000 Vol. Gossenwasser schnell klären. Um die Gase zu absorbiren, welche sich aus den Oeffnungen der Gossen oft in höchst widerlicher Weise entwickeln, hat Grouven[1]) dreifache Roste über den Oeffnungen angebracht, der unterste enthält Hobelspäne welche mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure 6 Thle. Wasser) getränkt sind um Ammoniak zu absorbiren; der zweite Rost enthält Kalkhydrat um Kohlensäure zu absorbiren, der dritte Rost enthält ein Gemenge von kohlensaurem Blei oder Eisenvitriol mit Kalk, um Schwefelwasserstoff zu binden.

Zum Desinficiren von Trinkwasser können, wo Filtriren allein nicht ausreicht, natürlich nur unlösliche Körper, also Kohle, angewandt werden. Es ist hier nicht der Ort, die verschiedenen Filtrirvorrichtungen zu beschreiben, wie man sie namentlich in grossen Städten angewandt hat, wie in Paris, London u. s. w. Man filtrirt gewöhnlich durch Schichten von Sand, Scheerwolle und dergleichen, abwechselnd mit Schichten von Kohlenpulver. Aehnlich sind die Filtrirvorrichtungen, welche man besonders in England für einzelne Haushaltungen anwendet. Um trübes Wasser schnell zu klären, setzt man ihm wohl etwa $^1/_{10000}$ Alaun zu, durch Bildung basischen Salzes findet schnell eine Klärung statt. Eine eigene Art von Filter ist so eingerichtet, dass das Wasser von Aussen nach Innen hineinfliesst, so dass das Gefäss sich nach und nach mit filtrirtem Wasser füllt, und durch eine heberförmige Vorrichtung von hier abfliessen kann. Man hat solche Filter von Sandstein, in neuerer Zeit von sogenannter plastischer Kohle[2]), wobei zugleich eine eigentliche Desinfection stattfinden soll. *Fe.*

Desmin, Stilbit zum Theil, Strahlzeolith, Puflerit, Sphärostilbit, prismatischer Kupferspath: $CaO . SiO_3 + Al_2O_3 . 3SiO_3 + 6HO$ oder $CaO . Al_2O_3 + 2(3HO . 2SiO_3)$ nach mehrfachen Analysen[3]). Der Desmin wurde früher mit dem Stilbit gemeinsam Stilbit genannt, bis Breithaupt ihn mit dem Namen Desmin als besondere Species benannte; dessen ungeachtet findet man noch oft den Desmin Stilbit genannt, den Stilbit aber dann Heulandit, wodurch manche Verwechselung hervorgerufen wird. Der Desmin krystallisirt orthorhombisch, bildet meist die Combination der Quer- und Längsflächen mit der

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 54. — [2]) Polyt. Centralbl. 1860, S. 635 u. 1194.

[3]) Des isländischen nach Meyer, Besch. d. Berlin. Ges. naturf. Fr. Bd. II, S. 475; Hisinger, Afhandl. i Fys. T. IV, p. 358, des von Naalsoë, Faröer-Insel nach Retzius, Berz. Jahresber. 1824, S. 166, des von Olette in den Pyrenäen nach M. J. Bouis, Compt. rend. T. XXXVII, p. 237; des von Andreasberg am Harz, nach B. Kerl, Berg.- u. hüttenm. Zeitg. Bd. VII, S. 19; des von Helgastadr in Island nach Sartorius v. Waltershausen, vulk. Gest. in Sicil. u. Isl. S. 254; des von Berufjord in Island nach R. Weber, Rammelsb. Suppl. Handwörterb. Bd. V, S. 230; des aus dem Rienthal an der St. Gotthardsstrasse im Canton Uri nach G. Leonhard, dessen Schrift über einige pseudom. zeolith. Substanzen, Stuttg. 1841, S. 15, des von Farö nach Moss, Pogg. Annal. Bd. LV, S. 114, des sog. Sphärostilbit von Farö nach Beudant, dessen traité de min. T. II, p. 120, des von Vaayöe und Dalsmypen, Faröer-Inseln, nach du Menil, dessen chem. Analysen, Schmalkalden 1823, Bd. I, S. 63, des von Gustavsberg im Jemtland nach Sjögren, Pogg. Annal. Bd. LXXVIII, S. 415, des sog. Puflerit von der Seisser-Alp in Tyrol nach F. Bukeisen, Chem. Centralbl. 1857, S. 709.

Pyramide P, deren Endkanten 119° 16' und 114° 0' sind, wozu oft die Basisflächen kommen und selbst sehr vorherrschend werden. Diese Krystalle mit etwas breiteren Längsflächen, parallel welchen sie vollkommen spaltbar sind, verwachsen meist zu büschel-, fächer- oder garbenförmigen Gruppen, selbst zu Kugeln mit radialer Anordnung, bilden auch krystallinisch stenglige, strahlige, blättrige bis schuppig körnige Aggregate. Der Desmin ist farblos, weiss, grau, gelb, seltener braun oder roth, glänzt glasartig, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig, ist durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, hat die Härte = 3,5 bis 4,0 und das specif. Gewicht = 2,1 bis 2,2. Vor dem Löthrohre schmilzt er unter Aufblähen zu blasigen Email, giebt mit Phosphorsalz ein Kieselskelett und ist in Salzsäure auflöslich, schleimiges Kieselpulver ausscheidend. Er findet sich ziemlich häufig, meist in Blasenräumen plutonischer Gesteine, doch auch öfter in Klüften, auf Gängen und Lagern, in Folge der Zersetzung feldspathiger Minerale.

K.

Desoxydation, Desoxydiren. Das Entziehen oder Abscheiden von Sauerstoff; dieser Process kommt daher mit dem Reduciren oder der Reduction überein; man macht zuweilen hier den Unterschied, dass man eine theilweise Entziehung von Sauerstoff als Desoxydation, eine Entziehung allen Sauerstoffs als Reduction bezeichnet; so wird also das Manganhyperoxyd durch Erhitzen desoxydirt, das Silberoxyd reducirt. Häufig nimmt man beide Ausdrücke als gleichbedeutend. Desoxydirbare Körper sind also solche, die Sauerstoff abgeben, desoxydirende solche, die Sauerstoff aufnehmen können (s. Reduciren Bd. VI, S. 815 und Sauerstoff Bd. VII, S. 265).

Despumiren, Abschäumen, s. Bd. I, S. 16.

Destillation (von *destillare*, abtröpfeln) ist eine wahrscheinlich schon den alten Arabern bekannt gewesene wichtige chemische Operation, wodurch eine oder mehrere, in irgend einem Gemische enthaltene, flüchtige Materien durch Verdampfen ausgetrieben und in einem passenden Apparate durch Abkühlung wieder tropfbar flüssig gemacht und aufgesammelt werden. Da die verdichtete Materie stets tropfbar flüssig erhalten wird, nennt man die Destillation auch nasse Destillation, zum Unterschied von der ihr ähnlichen Sublimation und von der trockenen oder zerstörenden Destillation.

Die Destillation bewirkt entweder bloss Scheidungen schon fertig gebildeter Flüssigkeiten von minder oder gar nicht flüchtiger Materie, oder es findet zugleich ein chemischer Process statt, durch welchen die zu destillirende Flüssigkeit in dem Destillirapparate erst gebildet wird (Darstellung der Salpetersäure, Essigsäure u. s. w.). — Zu den Destillationen zählt man auch die Entwickelung von Gasen, welche bei niederer Temperatur von Flüssigkeiten absorbirt werden (Salmiakgeist, Salzsäure u. s. w.).

Die destillirte Flüssigkeit heisst Destillat (destillirtes oder abgezogenes Wasser, abgezogener Geist, gebranntes Wasser). Von einer destillirenden Flüssigkeit sagt man, sie destillire über, gehe über, werde gebrannt, abgezogen, übergezogen, z. B. über Gewürze abgezogen, damit sie deren Geschmack und Geruch annehme. Wiederholt man die Destillation mit dem Destillat und den

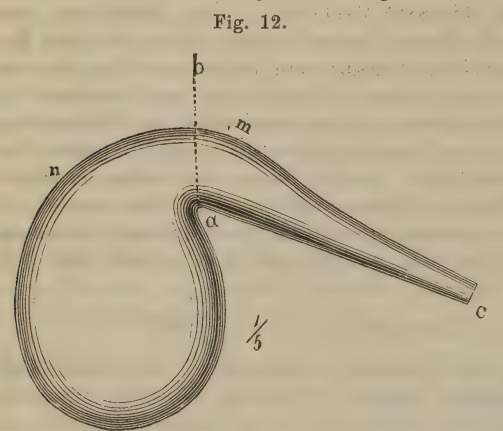
schon einmal gebrauchten Gewürzen etc. oder neuen, so heisst dies cohobiren; wird dagegen das Destillat nochmals für sich allein der Destillation unterworfen, um dasselbe von minder flüchtigen Materien zu befreien, so heisst dies rectificiren, wie z. B. beim Branntwein.

Was bei der Destillation zurückbleibt, heisst Rückstand. Phlegma ist der wässerige Rückstand von der Destillation geistiger Flüssigkeiten; Todtenkopf, *Caput mortuum*, nannten die alten Chemiker einen trockenen nicht weiter beachteten Rückstand.

Die alten Chemiker unterschieden drei Arten von Destillationen: 1) die gerade oder aufsteigende, *destillatio per adscensum* (in Kolben und Helm oder Blase und Hut); 2) die seitliche, schiefe oder schräge, *d. per latus* (in Retorten mit Vorlage) und 3) die absteigende oder senkrechte, *d. per descensum* (in bedeckten Tiegeln mit durch deren Boden gehenden offenem Rohr).

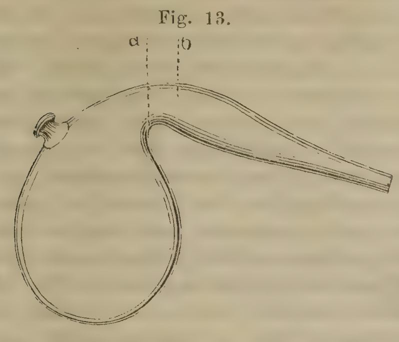
In den chemischen Laboratorien ist die gläserne Retorte das gebräuchlichste Destillirgefäss. Fig. 12 stellt eine Retorte von richtiger Form dar. Dieselbe muss möglichst gleich stark an allen Theilen sein, namentlich darf weder der Boden zu dick, noch die Stelle *n* gar zu dünn geblasen sein. Letzteres ist sehr häufig der Fall, weil beim Umbiegen des Halses (*retorquere*, woher der Name) das Glas an jener Stelle ausgezogen wird. Retorten von allzudünnem Glase sind zwar dem Zerspringen durch die Hitze nicht ausgesetzt, aber sie sind bei allem Handthieren, namentlich gefüllt, sehr zerbrechlich. Der dicke Boden findet sich häufiger bei Retorten von kugelförmiger als von birnförmiger Gestalt, was ebenfalls in der Anfertigungsart liegt. Die eiförmige Gestalt ist die empfehlenswertheste, nicht nur wegen leichterer Bildung eines dünnen gleichförmigen Bodens, sondern auch, weil die Blasen stark schäumender Flüssigkeiten, wenn die Retorte noch einigermaassen gefüllt ist, nicht so leicht in den Hals steigen, wie bei kugelförmigen, die sich nach oben so rasch verjüngen. Die Biegung bei *a* soll nicht zu scharf und nicht zu dick im Glase sein, weil die Erhitzung sonst leicht ein Springen bewirkt. Der höchste Punkt *b* der Wölbung der aufrechtstehenden Retorte soll senkrecht über *a* liegen, damit alle Dämpfe, die sich weiterhin im Halse verdichten, nicht zurückfliessen und nochmals in Dämpfe verwandelt werden müssen. Der Hals soll oben weit, sich bald stark verengen, unten nicht zu dick in Glas sein, ersteres, damit der Hals sich weit in die Hülse der Vorlagen schieben lässt, letzteres, weil sonst die Retorten während des Destillirens springen. Die untere Seite des Halses von *a* nach *c* soll gerade nicht ausgebaucht sein, damit keine Flüssigkeit hier stehen bleibt. Fig. 13 zeigt eine

Fig. 12.



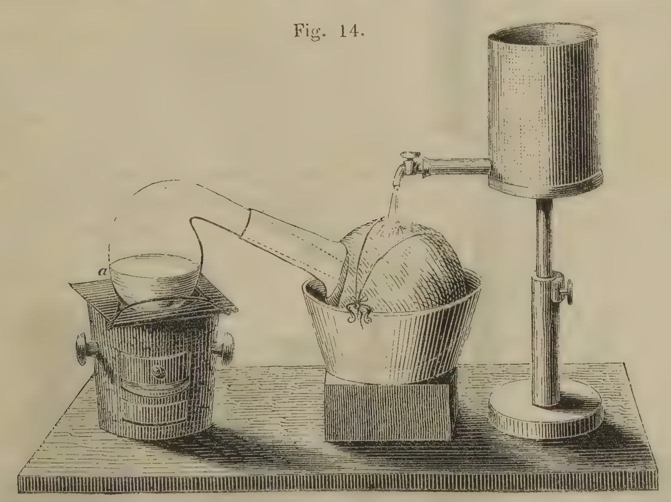
solche fehlerhafte und mit Tubulus versehene Retorte. Der Tubulus muss nicht zu dick von Glas und gut aufgeschmolzen sein. Wenn der Tubulus ausgeschliffen ist, so sitzen darin Korkstöpfel sehr leicht dicht und fest; einen Glaspfropfen während der Destillation darin zu lassen, ist nicht rathsam, er bewirkt häufig ein Zersprengen, indem beim Erhitzen zuerst der Tubulus sich ausdehnt, der Glaspfropf nachsinkt und, wenn nun auch dieser allmälig heiss wird, keinen Raum sich auszudehnen findet; hat der Tubulus auch diesen Druck noch ertragen, so reisst er dann doch gewöhnlich beim Erkalten, weil der dicke Glaspfropf sich langsamer abkühlt und zusammenzieht als der dünnwandige Tubulus. Den Glaspfropf vor dem Abkühlen herauszunehmen, gelingt häufig nicht, oder nicht ohne Abreissen des Tubulus.

Fig. 13.



Statt der Retorten bedient man sich sehr häufig der Kolben als Destillirgefässe. Es sind dies Glaskugeln von gleichmässigem dünnen Glase mit radial stehendem cylindrischen oder, nach oben erweitertem Halse (s. Mohr's Technik, 2te Aufl. S. 185, Fig. 131). Tubulirte Kolben sind nur zu brauchen, wenn sie nicht als Destillirgefässe, sondern als Vorlagen zum Aufsammeln des Destillates dienen. Sehr häufig findet man Kolben mit einem Halse, weit an der Kugel, eng an der Mündung. Diese Form ist für alle Zwecke fehlerhaft. In früherer Zeit hatte man Helme von Glas, welche auf die Hälse der Kolben aufgeschliffen oder aufgekittet wurden; diese Apparate sind durchaus unzweckmässig und

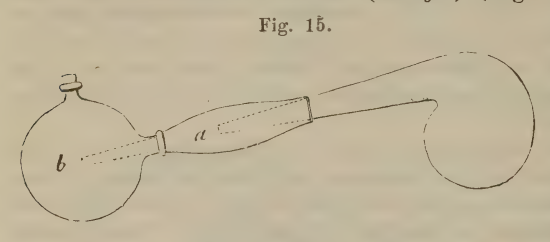
Fig. 14.



jetzt nicht mehr im Gebrauch. Jetzt wählt man Kolben mit kurzem 1 bis $1^1/_2$ Zoll weitem starken, an der Kante im Feuer abgerundeten

Halse, in welche man ein knieförmig gebogenes unten schief abgeschnittenes Glasrohr leicht mit Kork einsetzen kann. (A. a. O. S. 186 Fig. 132.) Bei der Destillation von Flüssigkeiten, welche sich leicht condensiren, steckt man den Hals der Retorte in den Hals eines passenden Kolbens, so dass ersterer bis in die Kugel des Kolbens reicht; die Stelle des Retortenhalses, wo der Kolbenhals anliegt, wird mit einem Papierstreifen oder mit einem Streifen Cautschuk umgeben, weil sonst der Hals des Kolbens leicht ausbricht. Der Kolben wird mit einem Tuche oder Netz belegt und in eine Schale festgebunden, nachdem man einen Strohkranz oder ein Tuch untergelegt hat, damit wenn die Schale sich mit Wasser füllt, der Kolben nicht schwimmen, und wenn er sich mit dem Destillat füllt, nicht wieder sinken und sich dadurch zerstossen kann. Auf das Tuch lässt man Wasser zur Abkühlung laufen. Fig. 14 (s. S. 401). Hat man keine zusammenpassende Retorte und Kolben, so kann man sie durch Vorstösse (*allonges*) (Fig. 15) mit einander verbinden. Die Abkühlung kann auf diese Weise immer nur sehr unvollständig sein, es entweichen leicht Dämpfe. Wird eine Stelle des Kolbens durch unvollständige Benetzung mit Wasser weniger abgekühlt, so kann sie sich stark erhitzen, und wenn dann wieder Kühlwasser darauf gelangt, leicht springen.

Fig. 15.



Man pflegt daher jetzt meistens die zweckmässige von Liebig angegebene Kühlvorrichtung zu benutzen (Fig. 16).

Fig. 16.

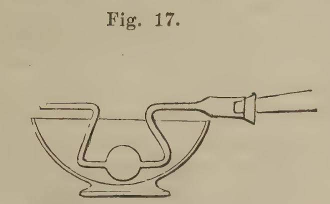
Wenn man der Retorte die Stellung wie in Fig. 16 giebt, so ist ein Ueberspritzen der Flüssigkeit selbst bei sehr heftigem Kochen nicht zu befürchten. Die Röhre *i* verbindet die Retorte mit dem gläsernen Rohre *a*, welches mit Korken in die beiden verjüngten Enden des weiten Blechrohres *b* eingesetzt ist. Die Röhre *e* führt das Kühlwasser zu, die Röhre *f* das heiss gewordene Wasser ab. Die Glasröhre *a* ist bei *b'* durch einen knieförmig gebogenen Vorstoss verlängert, der das Destillat in die Vorlage leitet. Verschliesst man die Vorlage mit einem doppeltdurchbohrten Kork und steckt den gekrümmten Vorstoss durch die eine Oeffnung, eine Glasröhre durch die zweite, so kann man sich etwa entwickelnde Gase durch dieselbe ableiten. Sind die Dämpfe sehr schwer zu condensiren, so wird leicht ein zweiter gleicher Kühlapparat eingefügt, wo nöthig auch die Vorlage in kaltem Wasser oder Eis abgekühlt.

Will man die in dem Retortenhalse sich verdichtenden Dämpfe nicht zurücklaufen lassen, so stellt man den Hals der Retorte in dieselbe Neigung wie das Kühlrohr und setzt einen Vorstoss, der mit seiner weiten Oeffnung über den Retortenhals mit seiner spitzen Röhre in das gläserne Kühlrohr passt, dazwischen.

Für kleine Destillationen stellt man den ganzen Apparat leicht ganz aus Glas zusammen [1]).

Sind die Dämpfe der destillirenden Flüssigkeit nur bei oder unter 0° zu condensiren, so befestigt man an der Kühlröhre statt einer gewöhnlichen Vorlage eine Uförmig gebogene, in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasene Röhre (Fig. 17), welche man mit Eis oder einer Kältemischung umgiebt.

Fig. 17.



Zweckmässig nimmt man eine Uförmige Röhre mit langen Schenkeln an welche unten in der Biegung eine Röhre angelöthet ist, diese wird mittelst eines durchbohrten Korkes in den Hals einer umgekehrten Flasche befestigt, deren Boden abgesprengt ist. Letztere dient zur Aufnahme der Kältemischung. Das Destillat wird hierbei sowie es verdichtet ist in ein untergestelltes Gefäss abgeführt, welches ebenfalls in eine Kältemischung gestellt wird, und gestattet das Destillat in Portionen wegzunehmen, so oft es wünschenswerth erscheint.

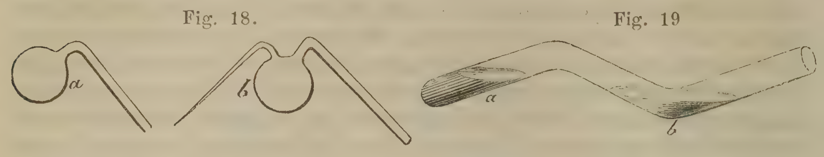
Zur Destillation sehr kleiner Mengen von Flüssigkeiten bedient man sich des Apparates, wie zur Bestimmung des Siedpunktes (siehe Bd. VII, S. 862). Oder man löthet oben an das Siedrohr rechtwinklig ein dünnes Röhrchen an, und zieht dieses so weit aus, dass es sich in einen Kühlapparat mit geraden Kühlröhren einstecken lässt. Für alle Flüssigkeiten, die unter 200° C. sieden, ist es dann sehr bequem, die Röhre in ein Gefäss mit Oel zu stecken, welches man erhitzt.

Auch bedient man sich kleiner Retörtchen, die man sich leicht selbst vor der Glasbläserlampe anfertigen kann, indem man eine Kugel an dem Ende einer Barometerröhre anbläst und dieselbe wie Fig. 18 *a* (s. f. S.) hart an der Kugel umbiegt. Man kann sie leicht durch Aus-

[1]) Einen senkrecht stehenden Apparat dieser Art s. Art. Presse, 1ste Aufl. Bd. VI, S. 655, Fig. 47.

ziehen einer zweiten Röhre in Tubulatretorten verwandeln, nachdem man dieselbe in der Flamme rückwärts gebogen. Nach Faraday kann man sich auch einer etwa ½ Zoll weiten, im Zickzack gebogenen und an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre bedienen. Fig. 19 stellt *a*

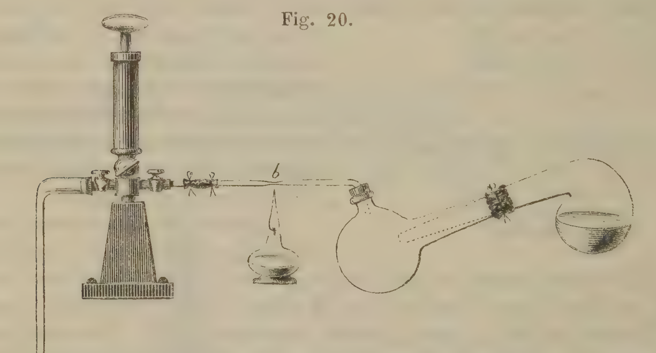
Fig. 18. Fig. 19



das Siedegefäss, *b* die Vorlage vor. Sehr bequem sind dergleichen Röhren zur Destillation kleiner Quantitäten Phosphor, wobei man den Zutritt der Luft durch in den Schenkel *b* gegossenes Wasser absperren kann. Tritt bei der Destillation zugleich ein Gas auf, so kann man das offene Ende der Röhre sich leicht zu einer Gasleitungsröhre ausziehen.

Destillationen im luftleeren oder luftverdünnten Raum sind nöthig, wenn eine Flüssigkeit ihrer leichten Zersetzbarkeit halber nicht bis zu ihrem Siedepunkte erhitzt werden darf. Man verbindet dann, nach Berzelius [1]), eine starke Retorte (Fig. 20) mit einer tubulirten Vorlage mittelst eines genau gefeilten Korkes, über welchen man zum genaue-

Fig. 20.



ren Verschluss eine Cautschukröhre bindet. Auf dieselbe Weise setzt man in den Tubulus der Vorlage eine knieförmig gebogene, an einer Stelle dünn ausgezogene Glasröhre, welche man mittelst eines Cautschukrohrs mit der Luftpumpe verbindet, an welcher man eine lange Barometerröhre befestigt und in Quecksilber taucht, um sich zu überzeugen, dass der Apparat luftdicht schliesst. Nachdem der Apparat leergepumpt worden ist, schmilzt man die feinausgezogene Röhre bei *b* ab und nimmt nun die Destillation bei sehr gelind steigender Erwärmung der Retorte und starker Abkühlung der Vorlage vor. Will man den Liebig'schen Kühlapparat anwenden, so befestigt man dessen Vorstoss in den einen Tubulus einer Woulf'schen Flasche und in den anderen die knieförmig gebogene Röhre.

In einem Gasstrom von Kohlensäure, Wasserstoff, atmosphärischer Luft oder einer anderen Gasart destillirt man, um die Destillation zu be-

[1]) Lehrbuch, Bd. X, S. 485.

schleunigen (vergl. Art. Abdampfen), besonders aber dann, wenn das Destillat durch Berührung mit dem Sauerstoff der Luft zersetzt würde. Man setzt dann in den Tubulus der Retorte nahe bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit eine knieförmig gebogene Röhre, welche man mit dem Gasentwickelungsapparat oder mit dem Gasreservoir in Verbindung setzt. Zwischen beide muss man eine lange Chlorcalciumröhre einfügen, um die Gasart zu trocknen. Bei solchen Destillationen muss die Abkühlung des Condensators sehr stark sein (am besten wendet man einen oder zwei Liebig'sche Apparate an), da die mit einem beständigen oder schwer verdichtbaren Gase vermischten Dämpfe sonst kaum zu verdichten sind, da das schlecht wärmeleitende Gas die Dampftheilchen umgiebt und deren hinreichende Abkühlung bedeutend verlangsamt. Auch ist ein bedeutender Verlust unvermeidlich, da eine gewisse Quantität Dampf, welche der Tension desselben bei der Temperatur des Condensators entspricht, in dem Gase aufgelöst bleibt.

Man destillirt entweder über freiem Feuer, oder indem man die Destillationsgefässe in Sandcapellen (s. Art Ofen Bd. V, S. 629, oder Art. Bäder Bd. II, 1, S. 610) einsenkt. Statt Sand wendet man mit vielem Vortheil gestossene Gusseisendrehspäne an. Destillirt man Flüssigkeiten, die feste Körper absetzen, so legt man erst auf den Boden des Sandbades eine Lage von ausgelaugter Holzasche, oder von gröblich gepulverten weissgebrannten Knochen, setzt die Retorte darauf und umschüttet sie alsdann mit den gepulverten und durch Sieben in gleichförmigen Körnern erhaltenen Gusseisendrehspähnen.

Sehr angenehm zu verwenden sind Paraffinbäder. Man erhitzt frisches Paraffin einige Zeit sehr stark, um die letzten Reste flüchtiger Oele zu verdampfen. Man kann diese Bäder bis zu 280° C. erhitzen.

Bei der Anwendung von Glasgefässen über freiem Feuer muss man mancherlei Vorsicht beobachten, um das Springen zu vermeiden; man hat aber hierbei den Vortheil, die Temperatur am schnellsten steigern und mässigen zu können, daher am raschesten zu destilliren. Vor allem ist auf völlige Trockenheit der Aussenseite der Retorte zu achten, ferner darf das Feuer nur allmälig verstärkt werden. Von festen Brennmaterialien kann man nur Kohlen oder etwa die leicht brennenden Gascoaks anwenden. Flammendes Brennmaterial, wie Holz oder Steinkohlen, erhitzt zu ungleichmässig, als dass es Glasgefässe ertrügen. Heizt man mit Spiritus oder Gas, so muss man anfangs die Flamme klein erhalten, damit sie nicht an das Destillationsgefäss reiche. Ist dasselbe sehr kalt, so wird es bisweilen sehr schwierig die Condensation des bei der Verbrennung sich bildenden Wassers an der Aussenfläche desselben zu vermeiden. Dies ist aber sehr zu fürchten, denn wenn sich Tropfen bilden, welche an dem Gefässe herunterrinnend die Stellen befeuchten, an welchen dasselbe auf den metallenen Trägern, Dreifüssen u. s. w. ruht, so springt es sehr leicht, weil es hier am heissesten ist. Durch Abwischen das Wasser zu entfernen, ist meist gefährlich, selbst wenn es ausführbar ist. Es giebt eigentlich nur das Mittel, die Erwärmung zuerst durch ganz kleine Flamme sehr langsam zu bewirken, oder das Destillationsgefäss nebst Inhalt vorher an einem warmen Ort anzuwärmen. Der gleiche Uebelstand tritt ein, wenn man kalte Kohlen auf ein kleines Kohlenfeuer legt, bevor der Destillationsapparat heiss geworden ist. Am gewöhnlichsten ist es, die Retorten auf den Oefen durch eiserne Dreifüsse tragen zu lassen. So lange die

Glasgefässe nicht sehr gross sind und nicht sehr stark erhitzt werden, ist diese Vorrichtung ganz empfehlenswerth; Aufsetzen auf Ringe oder mit Löchern versehene Platten (s. Fig. 20) ist nicht ohne Gefahr, obwohl in manchen Fällen zweckmässig weil dadurch die Hitze von dem oberen Theile der Retorte abgehalten und eine mögliche Zersetzung der Substanz an den nicht mehr mit der Flüssigkeit in Berührung befindlichen, daher überhitzten Theilen der Retorte vermieden wird. Es ist dann nur darauf zu sehen, dass die Oeffnung in dem metallenen Ring nicht so weit und nicht so geformt ist, dass die Retorte davon geklemmt werden kann, wodurch ein Zerbrechen unvermeidlich würde. Da beim Erhitzen das Metall sich mehr ausdehnt als das Glas, so sinkt die Retorte beim Erwärmen tiefer ein, ist die Oeffnung dann so weit, dass die Retorte nicht mehr mit dem Boden, sondern mit den mehr senkrecht aufsteigenden Seiten darin ruht, so kann das Metall bei der Zusammenziehung durch Abkühlung sie leicht festklemmen, besonders wenn die Oeffnung konisch nach oben erweitert ist. Eine ganz ähnliche Zerstörung der Retorte kann auch durch Dreifüsse bewirkt werden, wenn die Retorte zu tief hineinhängt. In einer unterstützten Retorte kocht die Flüssigkeit fast nur vom Boden aus, der viel stärker als der übrige Theil geheizt ist. Dadurch entsteht aber bei Flüssigkeiten, welche feste Körper absetzen, wie z. B. bei der Destillation von schwefelsaures Bleioxyd enthaltender Schwefelsäure, sehr leicht ein heftiges Stossen und in die Höhespringen der Retorte, dem gewöhnlich eine Zertrümmerung folgt. In solchen Fällen vermeidet man die Erhitzung des Bodens der Retorte, indem man sie auf ein in den Ofen gesetztes Eisenrohr stellt, oder, auf einen mit Sand gefüllten hessischen Tiegel. Umhüllen diese Apparate zugleich die Retorten bis zu dem abwärts geneigten Theile des Halses mit heisser Luft, so wird jede Verdichtung in der Retortenwölbung verhindert, und dadurch bei schwer siedenden Flüssigkeiten die Destillation sehr befördert. Aehnlich wirkt schon die Umhüllung der Retorte mit einer Haube von steifem Papier. Sie ist deshalb auch sehr zu empfehlen, noch mehr dünne Eisenbleche von geeigneter Form. Bleiben bei der Destillation Rückstände, welche zuletzt sehr stark erhitzt werden müssen, wie z. B. bei der Destillation von Theer, so kann die Erhitzung wohl bis zum Weichwerden des Glases sich steigern. Es setzt sich dann die Retorte auf der Unterlage, dem Dreifuss fest an, und ist jedenfalls verloren. Für solche Fälle ist es gut, die Retorte zu beschlagen (Bd. II, S. 1024).

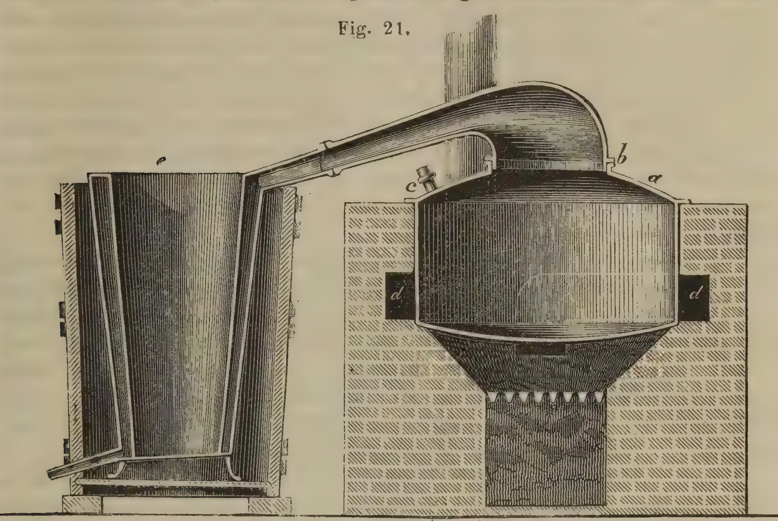
Thönerne und porzellanene Retorten springen leicht bei schnellem Erhitzen und erstere sind selten luftdicht, weshalb man sie mit einem Beschlag überzieht. Man bedient sich ihrer gewöhnlich nur zum Erhitzen fester Körper bei der trockenen Destillation. Retorten von Platin werden in den Schwefelsäurefabriken zur Concentration dieser Säure benutzt; in den chemischen Laboratorien dienen kleinere Retorten der Art zur Darstellung von Fluorwasserstoff.

Gegossene eiserne Retorten, wie man sie zur Darstellung des Salmiakgeistes (s. d. Art.) und zu trockenen Destillationen gebraucht, haben verschiedene Formen. Zur Destillation von Quecksilber dienen sehr gut die schmiedeeisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber aus Spanien verschickt wird, deren man sich auch zur Darstellung des Kaliums und Natriums bedient. Man lässt den in deren Oeffnung eingeschnittenen Schraubengang ausfeilen und einen knieförmig geboge-

nen Flintenlauf, der als Retortenhals dient, einfeilen. Zur Destillation kleiner Quantitäten Quecksilber kann man auch einen weiten gebogenen Flintenlauf gebrauchen, dessen Zündloch man vernagelt. Zur Reinigung des Kaliums und Natriums durch nochmalige Destillation bedient man sich kleiner schmiedeeiserner Retorten.

Zu Destillationen von Flüssigkeiten in grösserem Maasstabe bedient man sich der Destillirblase (Fig. 21) mit Helm und Kühlapparat; der Apparat wird entweder ganz aus Kupferblech gearbeitet, oder die Blase ist

Fig. 21.



verzinnt, während Helm und Kühlapparat ganz aus reinem Zinn gemacht werden. Für pharmaceutische Laboratorien ist letzteres in den meisten Ländern gesetzlich. Die Blase *a*, Destillirkessel, Vesik, *vesica* ist ein cylindrisches Gefäss mit gewölbtem Deckel, in welchem sich eine weitere Oeffnung mit angelöthetem Ringe *b* zur Aufnahme des Helms und neben derselben zweckmässig eine kleinere Tubulatur *c* zum Nachfüllen während der Destillation befindet. Der Boden der Blase ist flach, oder besser etwas nach aussen gewölbt, damit feste Theile sich nicht so leicht in der Kante festsetzen können, welche der Boden mit der Seitenwand bildet, sondern von da nach der tiefer gelegenen Mitte gleiten, wo sie durch die aufsteigenden Dampfblasen stets aufgerührt werden.

Die Blase muss mehr weit als hoch sein, damit die Flüssigkeit keine zu hohe Säule bilde und das Sieden dadurch erschwert werde. Nach Precht'l ist bei Branntweinblasen das beste Verhältniss des Durchmessers zur Höhe wie $2^1/_2$ zu 1. Zum pharmaceutischen Gebrauch nimmt man die Blase gewöhnlich etwas höher. Ist der Ofen so gebaut, dass nur der Boden der Blase vom Feuer getroffen wird, so kann man den Inhalt derselben fast bis zur Trockniss abdestilliren. Da dies jedoch seltener verlangt wird und bei dieser Feuerungsmethode viel Wärme verloren geht, so leitet man gewöhnlich den Abzugscanal für den Rauch einmal unten an der Seitenwand der Blase herum, ehe man ihn in das Rauchrohr einmünden lässt. Wenn feste Theile, namentlich pflanzliche, in der zu destillirenden Flüssigkeit sind, so giebt man so-

gleich starkes Feuer, damit dieselben keine Zeit haben, sich zu Boden zu setzen und etwa anzubrennen. Bei dem Beginn des Siedens mässigt man dasselbe sogleich wieder, um ein Uebersteigen der Flüssigkeit zu verhüten. Oefters ist eine Rührvorrichtung in der Blase angebracht zum Aufrühren des Bodensatzes.

Man kann die Destillirblase leicht zu Destillationen im Wasser- und Dampfbade einrichten, wenn man in den Hals derselben ein cylindrisches Gefäss einpasst mit einem erweiterten Rande zur Aufnahme des Helms; man leitet den Dampf durch ein Rohr aus dem Tubulus der Blase in den unteren Theil des Gefässes, ähnlich wie bei dem Dampfapparat (s. d. Bd. S. 358). Setzt man das Verbindungsrohr zwischen der Blase und dem inneren Behälter ein und füllt diesen mit Blumen und derartigen ätherisches Oel enthaltende Substanzen, so gewinnt man die Oele zum Theil in Wasser gelöst, ohne jede Gefahr des Anbrennens. Lässt man das Verbindungsrohr weg, so eignet sich die Vorrichtung zur Destillation von Alkohol und dergleichen leichter als Wasser siedenden Flüssigkeiten.

Der Helm, Hut, *alembicus* (Fig. 21), entsprechend dem Retortengewölbe und theilweise dem Halse, soll die Dämpfe aus der Blase aufnehmen und nach dem Kühlapparat abführen. Man machte ihn früher und macht ihn oft jetzt noch sehr gross, theils um bei etwaigem Uebersteigen des Inhalts der Blase Steigraum zu geben, theils um darin schon einen Theil des Destillats zu verdichten. In diesem Fall war er unten mit einer Tropfrinne versehen, welche das an der Wand Herablaufende aufnahm und in den Helmschnabel führte.

Bei der Destillation des Branntweins hatte man den besonderen Zweck, einen Theil des mit verdampfenden Wassers in dem grossen Helme zu verdichten und in die Blase zurückfliessen zu lassen. Man umgab den Helm zu dem Ende aussen auch mit einem hohen Rande, in welchen kaltes Wasser oder Eis gegeben wurde. Ein solcher Helm, den man Mohrenkopf nannte, durfte dann innen keine Tropfrinne haben, war aber mit einem Hahn versehen, um das Kühlwasser abzulassen. Jetzt zieht man es vor, den Helm nicht zugleich als Kühlapparat zu gebrauchen und nimmt ihn nur eben so gross, als zum freien Abzug der Dämpfe nöthig ist, weshalb auch seine Ableitungsröhre, Schnabel, bei ihrem Ursprung weit sein muss. Um den Helm dicht auf die Blase zu befestigen, klebt man gewöhnlich Papier mittelst Kleister über die Fuge oder lutirt ihn. Bei den Beindorff'schen zinnernen Helmen (s. S. 358), deren unterer Rand abgedreht ist und genau in den angelötheten zinnernen Rand der Blase passt, ist dies nicht nöthig.

Der Kühlapparat, Condensator oder Refrigerator, soll die von dem Helmschnabel empfangenen Dämpfe mit dem geringsten Aufwand an Kühlwasser schnell und vollständig zur tropfbaren Flüssigkeit verdichten und letztere auch abkühlen. Er muss daher im Verhältniss zu der Dampfmenge, welche er fassen kann, eine möglichst grosse Oberfläche bieten, von welcher die Abkühlung ausgeht, im Ganzen gross genug sein, um auch alle in der Blase gebildeten Dämpfe verdichten zu können und sich leicht und vollkommen reinigen lassen.

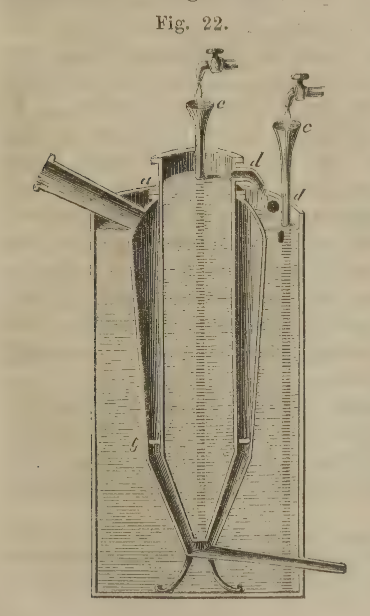
Eine der am meisten angewendeten Formen ist das Schlangenrohr, ein aus verzinntem Kupferblech oder ganz aus Zinn verfertigtes oben weiteres, nach unten allmälig enger werdendes Rohr. Es wird, um es in ein kleines Kühlfass stellen zu können, in eine Spirale (Schlange) gewunden,

dessen einzelne Biegungen der grösseren Festigkeit wegen mit Stäben unter einander verbunden sind, deren Verlängerung nach unten zugleich als Fuss dient. Es wird so in ein Kühlfass eingesetzt, dass seine beiden Enden einige Zoll weit aus dem Fass hervorstehen. Das Schlangenrohr hat den Vortheil, dass das Destillat wegen des schwachen Falls nur langsam herunterläuft und vollkommen abgekühlt an der Mündung anlangt. Dagegen ist Reparatur durch Löthen schwierig und auch die Reinigung nicht ganz leicht. Am besten geschieht letztere durch eine Flaschenbürste, welche man mittelst einer Schnur darin auf und abzieht. Um die Schnur hindurch zu bringen, befestigt man sie an eine Bleikugel, die man von oben herunter laufen lässt. Mitten in das Kühlfass stellt man eine hölzerne Röhre mit Trichter zum Eingiessen frischen Kühlwassers, wenn das gebrauchte so heiss geworden ist, dass es nicht mehr abkühlt. Für letzteres ist dann oben am Rande des Fasses eine Abzugsröhre eingesetzt.

Der leichteren Anfertigung und Reinigung wegen nimmt Kölle gerade Röhren, welche je 2 in einem spitzen Winkel zusammengelöthet sind. Sie werden mittelst eines Häkchens an dem zugelötheten Theile im Kühlfass aufgehängt, während die beiden offenen Enden durch die Fassdauben herausragen, wo sie mit dem nächstfolgenden Paar durch ein bewegliches Zwischenstück verbunden sind, welches in die untere Röhre hineinreicht, bei der oberen aber deckelartig übergreift.

Gädda's Kühlapparat (Fig. 21 *e*) besteht aus zwei concentrisch in einandergesetzten abgestutzten Kegeln, deren oben weiterer, unten engerer Zwischenraum, oben und unten durch aufgelöthete Ringe verschlossen, die Dämpfe durch ein Zuleitungsrohr aufnimmt und das Destillat unten auf der entgegengesetzten auslässt. Er ruht im Kühlfass auf drei eisernen Füssen. Da dieser sonst sehr zweckmässige Apparat schwer zu reinigen ist, hat Mitscherlich denselben zum Auseinandernehmen eingerichtet, wie Fig. 22 zeigt. Der innere unten ganz geschlossene Kegel hat oben einen Rand *a*, mit welchem er auf dem Rande des Kegels aufsitzt und lutirt werden kann. Damit der Zwischenraum unten überall gleich weit bleibe, hat der innere Kegel unten an seiner Zuspitzung hervorragende Knöpfe *b*. Der innere Kegel wird wie das Kühlfass durch die Röhren *c* mit Wasser gefüllt, welches warm durch die Abflussröhren *d d* abläuft. Da das Kühlfass nicht gross zu sein braucht, kann man es von Kupfer machen lassen.

Fig. 22.



Der Schrader'sche Apparat besteht aus einer zinnernen Kugel zum Auseinandernehmen. An dem oberen Theil derselben befindet sich die Zuleitungsröhre, und von dem unteren Theil der Kugel laufen dünne Röhren abwärts nach einem Gefäss, in welchem sich das Destillat

sammelt und durch eine geneigte Röhre abfliesst. Statt des unteren Gefässes lässt Beindorff die Röhren in eine andere quer und etwas geneigt liegende, auf beiden Seiten aus dem Kühlfass hervorstehende Röhre einmünden, deren höher liegendes Ende durch eine Schraube verschlossen wird. Dieser Apparat kühlt sehr gut und kann leicht gereinigt werden. — Die Kühlapparate von Gädda und Schrader verdichten zwar sehr gut die Dämpfe, bei etwas raschen Destillationen kühlen sie aber das Destillat nicht vollkommen ab, da dasselbe zu schnell an den steilen Wänden herabfliesst und nicht lange genug mit deren kalter Oberfläche in Berührung bleibt[1]). *V.*

Destillation, trockene, zerstörende Destillation, *distillation sèche*, *dry distillation.* Der Process der Zersetzung organischer Körper durch Einwirkung von Wärme bei Abschluss der Luft, oder wenigstens ohne dass die Bestandtheile derselben an der Bildung der neuen Producte Theil nehmen. Bei der trockenen Destillation werden die bei Zersetzung sich bildenden flüchtigen Producte von den nicht flüchtigen getrennt, daher die Bezeichnung der Operation als einer „Destillation“.

Da die Ergebnisse der trockenen Destillation bei einem jeden einzelnen Körper ausführlich angeführt werden, so kann es hier sich nur darum handeln, einige allgemeine Punkte der Zersetzung organischer Körper in der Hitze zu besprechen.

Werden organische Körper für sich vorsichtig erhitzt, so werden sie entweder unzersetzt verflüchtigt, es sind flüchtige Körper, oder sie werden zersetzt (durch welchen Process neue Producte und darunter flüchtige entstehen), das sind die nicht flüchtigen Körper. Beispiele von flüchtigen Körpern sind Alkohol, Aether, ätherische Oele u. a.; nicht flüchtige Körper sind Holz, Zucker, Fleisch u. s. w. Nicht selten zeigt sich, dass beim Erhitzen eines Körpers ein grösserer oder geringerer Theil desselben sich unzersetzt verflüchtigt, während ein Theil sich zersetzt, das finden wir z. B. bei den höheren Fettsäuren, Palmitinsäure, Stearinsäure u. a., bei Glycerin, Indigblau u. s. w. Bei diesen Körpern liegen der Siedepunkt und die Zersetzungstemperatur sehr nahe zusammen. Flüchtige Körper nehmen, ehe sie sich zersetzen, Dampfform an; werden sie dann noch hinreichend stark erhitzt, z. B. indem man die Dämpfe durch eine glühende Röhre leitet, so werden sie auch zersetzt. Es können daher alle organischen Körper durch hinreichend starkes Erhitzen zersetzt werden; die Temperatur, bei welcher dieses geschieht, die Zersetzungstemperatur, ist für verschiedene Körper sehr verschieden, bei manchen findet die Zersetzung schon bei 100° C. oder wenig darüber statt, andere zersetzen sich erst nahe bei oder bei Glühhitze. Im Ganzen werden die sauerstoffreicheren Körper, diejenigen, welche eine grössere Atomzahl Sauerstoff enthalten, oder überhaupt ein höheres Atomgewicht haben, und die meisten stickstoffhaltenden Verbindungen leichter zersetzt.

Zur Zersetzung der nicht flüchtigen Körper dienen meistens gewöhnliche Destillationsapparate, Retorten von Glas, Thon oder Metall, verbunden mit Kühlapparaten und Vorlagen verschiedener Art. Deshalb ist dieser Process auch als eine Destillation bezeichnet, und zwar

---

[1]) Betreff der Destillation einzelner Körper s. Art. Sieden Bd. VII, S. 880; Art. Rectificiren Bd. VI, S. 814; Art. Spiritus Bd. VIII, S. 138; Art. Stearinkerzenfabrikation Bd. VIII, S. 209; Art. Oele Bd. V, S. 641 u. ff.

als trockene Destillation, weil hier kein Wasser oder andere Flüssigkeit zugesetzt wird, wie bei den gewöhnlichen Destillationen.

Die flüchtigen Körper werden, um sie zu zersetzen, dampfförmig durch glühende Röhren von Porcellan, Thon, Glas oder Metall geleitet, die meistens mit Stücken von Glas, Porcellan, Kohle, Metall u. dergl. gefüllt sind, um die glühende Oberfläche zu vergrössern. Millon und Reiset[1]) haben gezeigt, dass bei Anwendung von Bimsstein oder Platinschwamm die Zersetzung schon bei viel niederer Temperatur stattfindet, als ohne diese.

Beim Erhitzen verlieren die nicht flüchtigen organischen Körper zuerst die ihnen etwa beigemengten oder in schwachen Verbindungen enthaltenen flüchtigen Substanzen, so z. B. Wasser, das als hygroskopisches oder als Krystallwasser vorhanden ist; beim stärkeren Erhitzen findet dann Zersetzung statt, es bilden sich unter Einfluss der Wärme aus dem vorhandenen Elemente flüchtige Körper, die daher entweichen, und es bleibt ein Rückstand, welcher bei der gegebenen Temperatur nicht flüchtig ist und hier keine Veränderung weiter erleidet. Bei Erhöhung der Temperatur wird er aber, wenn er nicht selbst flüchtig ist, eine neue Metamorphose erleiden; es bilden sich durch Zersetzung desselben nun flüchtige Producte und es entsteht ein neuer nicht flüchtiger Körper, der im Rückstand bleibt und seinerseits bei der gegebenen Temperatur keine weitere Veränderung erleidet. Wird diese aber nochmals erhöht, so bilden möglicherweise sich nochmals flüchtige Producte und nochmals ein neuer bei dieser Temperatur wieder nicht zersetzbarer und nicht flüchtiger Körper, bis endlich kein Rückstand bleibt, oder ein solcher, der auch der höchsten Glühhitze ohne weitere Zersetzung zu widerstehen vermag. So findet hier also bei steigender Temperatur eine Reihe von Zersetzungsprocessen nacheinander statt; hierbei sind die durch die Zersetzung gebildeten Producte jedes Mal einfacher als der zersetzte Körper; bei höherer Temperatur entstehen immer einfachere Verbindungen, die weniger leicht zerlegbar sind.

Einige Körper liefern beim Frhitzen durch Zersetzung nur flüchtige Körper, es bleibt kein Rückstand; bei vielen Körpern bleibt aber ein Rückstand, und dieser ist, wenn hinreichend stark erhitzt wurde, schwarze Kohle (die Zersetzung wird dann auch wohl als Verkohlung bezeichnet), sie besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff, enthält aber auch immer noch etwas Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und die dem organischen Körper etwa beigemengten nicht flüchtigen Mineralstoffe (Aschenbestandtheile).

Die flüchtigen Producte, welche sich bei der trockenen Destillation bilden, sind verschieden nach der Zusammensetzung der zerlegten Körper, und bei demselben Körper sogar, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, nach der Temperatur bei der Zersetzung.

Die flüchtigen Zersetzungsproducte sind theils Gase (Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, oder auch Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff); theils tropfbare Flüssigkeiten, entstanden durch Abkühlung condensirbarer Dämpfe, darunter Wasser, welches die verschiedenen festen und flüssigen Producte gelöst enthält; zuweilen bilden sich auch feste Sublimate (z. B. Ammoniaksalz). Da die flüchtigen Producte so verschieden sind nach der Natur des zer-

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. VIII, p. 280; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 199.

setzten Körpers und der Temperatur der Zersetzung, so erhält man begreiflich durch trockene Destillation eines Gemenges verschiedener chemischen Verbindungen (z. B. einer ganzen Pflanze) sehr verschiedenartige Producte nebeneinander; selbst bei der Zersetzung einer einfachen chemischen Verbindung werden bei rasch gesteigerter Temperatur sich sehr verschiedenartige primäre und secundäre Producte nebeneinander bilden; so bildet sich z. B. bei der trockenen Destillation vieler Körper Essigsäure; beim stärkeren Erhitzen zerfällt diese leicht in Kohlensäure und Aceton, welches letztere durch höhere Temperatur seiner Seits auch wieder in Wasser und verschiedene ölartige Producte zerfällt; so kann man nun nach der rascheren oder langsameren Steigerung der Intensität der Temperatur gleichzeitig alle diese Producte, oder nur die ersteren oder auch die letzteren erhalten. Wasser wird durch glühende Kohle zerlegt und bildet Wasserstoff und Kohlensäure oder Kohlenoxyd; es können also bei rasch gesteigerter Temperatur möglicherweise diese letzteren als secundäre Zersetzungsproducte erhalten werden.

Um ein Bild über die Producte der trockenen Destillation zu geben, erscheint es geeignet, verschiedene der allgemeinsten Fälle hier ins Auge zu fassen.

1) Zersetzung sauerstoffhaltender stickstofffreier Körper.

Bei dem Erhitzen von Körpern, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, treten zuerst besonders sauerstoffreiche Körper als flüchtige Producte auf, während ein sauerstoffärmerer und daher namentlich kohlenstoffreicherer Körper zurückbleibt. Beim vorsichtigen Erhitzen einfacher chemischer Verbindungen ist daher der Zersetzungsprocess ein sehr einfacher, es bildet sich Kohlensäure oder Wasser, oder gleichzeitig beide Producte, und daneben ein Körper, der in seiner Zusammensetzung von dem ursprünglich vorhandenen Körper um die Zusammensetzung der ausgetretenen Körper differirt. Pelouze hat gezeigt, dass namentlich manche Brenzsäuren (Pyrogensäuren) sich in dieser Weise bilden:

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsäure}} = 2HO + \underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure}}$$

$$\underbrace{C_8H_6O_{10}}_{\text{Aepfelsäure}} = 2HO + \underbrace{C_8H_4O_8}_{\text{Maleinsäure}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Pyrogallussäure}} = 2HO + \underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Melangallussäure}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_{11}O_{11}}_{\text{Rohrzucker}} = 2HO + \underbrace{C_{12}H_9O_9}_{\text{Caramel}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{10}H_6O_8}_{\text{Itaconsäure}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_4O_{14}}_{\text{Mekonsäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_4O_{10}}_{\text{Komensäure}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_4O_{10}}_{\text{Komensäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Pyromekonsäure}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenol}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orselinsäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure}} = C_2O_4 + 2HO + \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Citraconsäure}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_{16}}_{\text{Salicinsäure}} = C_2O_4 + 6HO = \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Pyroschleimsäure.}}$$

Zuweilen kann auch aller Sauerstoff als Kohlensäure und Wasser austreten, es bilden sich dann Kohlenwasserstoffverbindungen von verschiedener Zusammensetzung, wie folgende Beispiele nachweisen:

$$\underbrace{(C_4H_4O_4)}_{\text{Essigsäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_2H_4}_{\text{Methylen}}$$

$$\underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{16}H_8}_{\text{Cinnamen.}}$$

Beim Glühen von Alkoholdämpfen bilden sich folgende Producte:

$$\underbrace{4(C_4H_6O_2)}_{\text{Alkohol}} = 4HO + \underbrace{2(C_4H_4O_2)}_{\text{Aldehyd}} + 2C_2H_2 + 2C_2H_4.$$

Bei der trockenen Destillation organischer Säuren liefern die einbasischen Säuren ein Molekül Kohlensäure (C_2O_4) und einen Kohlenwasserstoff (so Essigsäure, Zimmtsäure [s. oben], Benzoësäure u. a.); oder sie geben Kohlensäure und einen Alkohol (wie Salicylsäure, s. oben).

Die zweibasischen Säuren liefern 1 Molekül Kohlensäure und eine einbasische Brenzsäure (so giebt Oxalsäure Kohlensäure und Ameisensäure; Komensäure giebt Kohlensäure und Pyromekonsäure, s. oben); oder sie geben zwei Moleküle Kohlensäure ($2 . C_2O_4$), oder Kohlenwasserstoff, zuweilen auch noch Wasser (Phtalsäure, $C_{16}H_6O_8$, giebt Kohlensäure, Benzol, $C_{12}H_6$, und Wasser). Eine dreibasische Säure giebt neben einem Molekül Kohlensäure eine zweibasische Brenzsäure (Citronsäure giebt Itaconsäure und Kohlensäure, s. oben) oder zwei Moleküle Kohlensäure neben einer einbasischen Säure; oder auch drei Moleküle Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff.

Unter Einfluss starker Agentien wird die Zersetzung oft modificirt, so geben die organischen Körper beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronhydrat vorzugsweise Säuren; häufig entstehen so z. B. Ameisensäure, Oxalsäure, oft Kohlensäure. Die einbasischen Säuren geben unter Einfluss von Kali- oder Natronhydrat, so wie von Kalk oder Baryt häufig neben Kohlensäure Acetone:

$$\underbrace{2(CaO . C_4H_3O_3)}_{\text{Essigsaurer Kalk}} = 2CaO . C_2O_4 + \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}}$$

$$\underbrace{2(CaO . C_{14}H_5O_3)}_{\text{Benzoësaurer Kalk}} = 2CaO . C_2O_4 + \underbrace{C_{26}H_{10}O_2}_{\text{Benzophenon}}$$

$$\underbrace{2(3CaO . C_{12}H_{11}O_{11})}_{\text{Zucker-Kalk}} = 3(2CaO . C_2O_4) + \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_2}_{\text{Metaceton}} + 6HO.$$

Zuweilen bilden sich hierbei auch auf weniger einfache Weise neben Kohlenwasserstoff Aldehyde oder ihnen isomere Verbindungen (aus Buttersäure z. B. Butyral (s. d. Art.).

In vielen Fällen wird hier unter Einfluss von hinreichend Kalk oder Baryt aller Sauerstoff der Säurehydrate oft in der Form von Kohlensäure abgeschieden, wobei sich dann Kohlenwasserstoffe bilden:

$$\underbrace{C_4 H_4 O_4}_{\text{Essigsäure}} = C_2 O_4 + \underbrace{C_2 H_4}_{\text{Methylen}}$$

$$\underbrace{C_{14} H_6 O_4}_{\text{Benzoësäure}} = C_2 O_4 + \underbrace{C_{12} H_6}_{\text{Benzol}}$$

$$\underbrace{C_{20} H_{12} O_4}_{\text{Cuminsäure}} = C_2 O_4 + \underbrace{C_{18} H_{12}}_{\text{Cuminol.}}$$

Oder es bilden sich hier beim Erhitzen einfachere Säuren; so giebt die Oelsäure ($C_{36} H_{34} O_4$) mit Kalihydrat palmitinsaures ($KO \, . \, C_{32} H_{31} O_3$) und essigsaures Salz ($KO \, . \, C_4 H_3 O_3$) neben Wasserstoff ($2 H$).

Die zweibasischen Säuren geben unter Verlust von Kohlensäure häufig einbasische Säuren, so giebt die Oxalsäure ($C_4 H_2 O_8$) $= C_2 H_2 O_4$ Ameisensäure und Kohlensäure ($C_2 O_4$).

Unter Einfluss von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Chlorzink werden den Verbindungen oft die Elemente des Wassers entzogen und dadurch Kohlenwasserstoffe gebildet:

$$\underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol}} = 2 HO + C_4 H_4$$

$$\underbrace{C_{20} H_{18} O_2}_{\text{Borneol}} = 2 HO \, . \, \underbrace{C_{20} H_{16}}_{\text{Borneen}}$$

2) Zersetzung stickstoffhaltender Körper.

Die stickstoffhaltenden Körper sind zum Theil leicht bei verhältnissmässig niedriger Temperatur zersetzbar, besonders diejenigen, welche ein höheres Atomgewicht haben, z. B. die eiweissartigen Stoffe. Beim Erhitzen derselben tritt neben dem Sauerstoff (in der Form von Kohlensäure und Wasser) gleichzeitig der Stickstoff aus, hauptsächlich in Form von Ammoniumverbindungen (kohlensaures Ammoniak, Chlorammonium u. a.), oder in Form organischer stickstoffhaltender Basen (Anilin, Leucolin u. a. m.), zuweilen auch in der Form von Cyanverbindungen, unter Umständen zum Theil wohl als Stickstoffgas. Bei hinreichendem Erhitzen bleibt der kleinere Theil des Stickstoffs in der nicht flüchtigen Kohle (Stickstoffkohle, thierische Kohle). Als Beispiele solcher einfachen Zersetzungen mögen folgende dienen:

$$\underbrace{3 (C_2 H_4 N_2 O_2)}_{\text{Harnstoff}} = 3 NH_3 + \underbrace{C_6 H_3 N_3 O_6}_{\text{Cyanursäure}}$$

$$\underbrace{C_{14} H_7 NO_4}_{\text{Anthranilsäure}} = \underbrace{C_{12} H_7 N}_{\text{Anilin}} + C_2 O_4$$

$$\underbrace{2 (2 NH_4 O \, . \, C_4 O_6)}_{\text{Oxals. Ammonium}} = \underbrace{NH_4 \, . \, C_2 N}_{\text{Cyanammon.}} + \underbrace{C_4 N_2 H_2 O_4}_{\text{Cyansäure}} + C_2 O_2 + 10 HO.$$

Beim vorsichtigen Erhitzen kann aus manchen Stickstoffverbindungen aller Sauerstoff in der Form von Wasser austreten, wobei dann Amide, Imide oder Nitrile (Cyanüre) entstehen:

$$\underbrace{NH_4 O \, . \, C_4 H_3 O_3}_{\text{Essigs. Ammon.}} = \underbrace{NH_2 \, . \, C_4 H_3 O_2}_{\text{Acetamid}} + 2 HO$$

$$\underbrace{NH_4 O \, . \, C_8 H_5 O_7}_{\text{Bernsteins. Ammon.}} = \underbrace{NH \, . \, C_8 H_4 O_4}_{\text{Succinimid}} + 4 HO$$

$$\underbrace{2NH_4O \cdot C_4O_6}_{\text{Oxals. Ammonium}} = 2\underbrace{C_2N}_{\text{Cyan}} + 8HO$$

$$\underbrace{NH_4O \cdot C_2HO_3}_{\text{Ameisensaures Ammonium}} = \underbrace{HC_2N}_{\text{Cyanwasserstoff}} + 4HO$$

$$\underbrace{NH_4O \cdot C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoës. Ammonium}} = \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Benzonitril}} \left[= \underbrace{(C_{12}H_5 \cdot C_2N)}_{\text{Cyanphenyl}}\right] + 4HO$$

Sehr häufig findet sich der Stickstoff unter den Zersetzungsproducten in der Form organischer Basen, so aus der Anthranilsäure, beim Indig u. a. als Anilin, aus dem Caffeïn als Methylamin; in dem öligen Destillat von Fleisch oder Knochen finden wir den Stickstoff theils als Ammoniak theils als Methylamin, Aethylamin, als Anilin, Petinin, Picolin, Pyridin, als sogenannte Pyrrholbasen u. s. w. (s. Thieröl); den Stickstoff der Steinkohlen finden wir nach der trockenen Destillation theils als Ammoniak theils als Anilin, Lutidin, Pyridin, Collidin, Parvolin, Chinolin, Lepidin u. a. (s. Bd. VIII, S. 253). Enthält die Stickstoffverbindung gleichzeitig Schwefel, so geht dieser an die Basen Ammonium u. s. w. und bildet Sulfuret, ein Theil bildet mit Kohlenstoff und Base Rhodanür, theils mit Kohlenstoff allein ein Sulfid des Kohlenstoffs (CS_2, oder CS?).

Unter Einfluss von starken Agentien wie Kalihydrat u. s. w. findet die Zersetzung vorzugsweise so statt, dass sich Stickstoff als Ammoniak oder in der Form von Stickstoffbasen ausscheidet:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigo}} + 4(KO \cdot HO) + 2HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2(2KO \cdot C_2O_4) + 4HO$$

Durch starkes Erhitzen mit überschüssigem Alkalihydrat (Natron-Kalkhydrat) wird der Stickstoff fast aller Stickstoffverbindungen (mit Ausnahme der Nitroverbindungen) vollständig in Ammoniak verwandelt (s. Analyse, organische, Stickstoffbestimmung, nach Varrentrapp und Will, Bd. I, S. 881), bei manchen Substanzen bilden sich auch andere flüchtige Basen, wie Chinolin, Methylamin u. a. m.; bei Gegenwart von überschüssiger Kohle geht der Stickstoff zum grossen Theil in Cyanmetalle über.

3) Zersetzung zusammengesetzterer Körper.

Sehr häufig handelt es sich um die trockene Destillation von organischen Körpern, welche sehr zusammengesetzt, und meistens Gemenge verschiedener chemischer Verbindungen sind. Beim vorsichtigen Erhitzen geht hier wie bei anderen Körpern bei etwa 100° C. zuerst das hygroskopische oder fertig gebildete Wasser fort; bei Erhöhung der Temperatur findet eine Abscheidung von jetzt erst gebildetem Wasser statt, indem sich die Substanz bräunt, so beim Erhitzen von Zucker, Mehl, Caffeebohnen, Fleisch u. dergl. (Rösten, Backen, Braten u. s. w.); zugleich bilden sich aber andere flüchtige durch den Geruch wahrnehmbare Producte, bei Erhöhung der Temperatur wird der Geruch dieser flüchtigen Producte stärker, weniger angenehm, die Farbe des Rückstandes wird immer dunkler, zuletzt schwarz und zerreiblich, die Substanz ist verkohlt.

Bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, Steinkohlen u. s. w.,

zeigen sich die gleichen Erscheinungen. Sie lassen sich am besten beim Erhitzen in Destillationsapparaten verfolgen. Es wird hier zuerst, indem der Rückstand sich braun färbt, Wasser destilliren, bei Steigerung der Wärme wird das anfangs farblose saure oder basische wässerige Destillat gelb, dann braun, später kommt Oel, welches mit steigender Hitze immer dickflüssiger und dunkler wird. Zuletzt geht eine pechartige schwarze Flüssigkeit über, welche sich mit dem Oel zu Theer mengt. Zugleich entwickeln sich bei der Destillation fortwährend permanente Gase, zuerst hauptsächlich Sauerstoffverbindungen, Kohlensäure, Kohlenoxyd, später Kohlenwasserstoffe, anfangs kohlenstoffreichere, wie ölbildendes Gas, später Sumpfgas, zuletzt reines Wasserstoffgas.

Man kann bei diesen Destillationen drei Perioden unterscheiden nach der Temperatur, und den dieser entsprechenden Producte. Zuerst bildet sich bei mässiger Hitze eine gefärbte wässerige Flüssigkeit, und es entwickelt sich hauptsächlich Kohlensäure, zum Theil Kohlenoxyd; bei schwacher Glühhitze destillirt Oel und es entweicht Kohlenwasserstoffgas, bei starker Glühhitze destillirt Theer und es bilden sich Kohlenwasserstoffe und Wasserstoffgas. Diese Zersetzungsperioden sind freilich nicht so getrennt, dass sich die Producte der einzelnen vollständig von einander trennen liessen; da die organischen Körper schlechte Wärmeleiter sind, so wird nämlich besonders bei Anwendung grösserer Massen oder bei raschem Erhitzen die Temperatur in den verschiedenen Schichten der Masse sehr ungleich sein, einzelne Theile können schon hellglühend sein, während andere kaum über 100°C. erhitzt sind, wonach sich dann also gleichzeitig an verschiedenen Stellen sehr verschiedene Producte entwickeln, und die an einzelnen Stellen bei niedriger Temperatur entwickelten Producte werden an anderen Stellen einer viel höheren Temperatur ausgesetzt werden.

Die wässerige Flüssigkeit, welche sich aus stickstofffreien und sauerstoffreichen Körpern entwickelt, enthält freie Säure gelöst, namentlich Essigsäure. Ausserdem enthält das Wasser Spuren Pyrogallussäure und indifferente Stoffe, wie Holzgeist, Aceton u. s. w. Es enthält weiter geringe Menge Theerbestandtheile gelöst, und ist dadurch gelb oder braun gefärbt. Bei stickstofffreien oder stickstoffarmen Verbindungen reagirt das Wasser durch freie Säure sauer; im letztern Falle ist aber dennoch ein Theil der Säure an Ammoniak gebunden; bei stickstoffreicheren Verbindungen enthält es überschüssiges kohlensaures Ammoniak und andere Basen, und reagirt deshalb alkalisch (Steinkohlentheer).

Das ölige Destillat ist ein Gemenge verschiedenartiger öliger und harziger Producte (s. Brenzsäure, Brenzharze, Brenzöl, Bd. II, 2, S. 336, 417); theils sind es sauerstoffhaltende Verbindungen wie Kreosot u. a., theils Kohlenwasserstoffe, Paraffin, Benzol, Camphen, Eupion u. a. Genauer untersucht sind die Theere von Holz, Harz (s. d. Art.)

Bei der Destillation stickstoffhaltender Körper, wie Fleisch, Knochen, Steinkohle, enthält der Theer verschiedenartige Basen, wie Aethylamin, Methylamin, Petinin, Anilin, Propylamin, Collidin, Pyridin, Pyrrholbasen, Nitrile u. s. w. (s. Steinkohlen, Steinkohlentheer und Thieröl).

Enthielten die Stickstoffverbindungen auch Schwefel, so findet sich dieser Körper theils mit Kohlenstoff verbunden, in den dem Kohlen-

oxyd und der Kohlensäure (CS u. CS_2) entsprechenden Verbindungen, theils mit Ammonium verbunden als Sulfuret oder Rhodanür. *Fe.*

Detonation, Verpuffung, heisst der von einem mehr oder weniger starken Geräusch (Knall), häufig von Licht- und Wärmeentwickelung begleitete Act der Zersetzung eines Körpers (Knallsilber, Chlorstickstoff) oder der Verbindung mehrerer Körper (Knallgas).

Deul, syn. **Luppe**, s. unter Eisen, Frischen desselben.

Deutostickstoffphosphorsäure, syn. **Bistickstoffphosphorsäure**, unter Phosphorsäure Bd. VI, S. 455.

Deutoxyd. Nach der von Franzosen und Engländern gebrauchten Bezeichnung das nächsthöhere (zweite) Oxyd, gegenüber dem niedrigsten ersten (Protoxyd) Oxyd (s. unter Nomenclatur Bd. V, S. 599.

Devonit, syn. **Wavellit.**

Deweylit, syn. **Gymnit.**

Dextrin, Stärkegummi, Dextringummi. Zu den sogenannten Kohlenhydraten gehörend. Formel: $C_{12}H_{10}O_{10}$. Von Biot[1]) entdeckt, dann auch von Payen[2]) untersucht. Das Dextrin, so genannt wegen seines Verhaltens zu polarisirtem Licht, bildet sich aus dem isomeren Stärkmehl durch Einwirkung von Licht (Niepce St. Victor), leichter durch Hitze oder beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, durch Einwirkung von Diastas, von Speichel, Galle, Blutserum und anderen thierischen Stoffen.

Nach dem älteren Verfahren wird zur Darstellung von Dextrin getrocknetes Stärkmehl in dünnen Schichten möglichst gleichmässig auf etwa 210° C. erhitzt, mit der Vorsicht, dass es nicht zu stark sich färbt; das so erhaltene „geröstete Stärkmehl" oder Leiocom ist aber nie reines Dextrin. Nach Payen erhält man unter Mitwirkung von Säure ein reineres Product, wenn man 2 Grm. Salpetersäure (von etwa 1,36 specif. Gewicht) mit 300 Grm. Wasser versetzt und dann 1000 Grm. Stärkmehl zumischt; das Ganze wird zu Kuchen geformt an der Luft getrocknet, in kleine Stücke zerbröckelt, in einem passenden Ofen allmälig auf 60° bis 80° C. und dann 1 bis 1½ Stunden auf 110° bis 120° C. erhitzt; die Umwandlung geht auch schon bei 100° C. vor sich, braucht dann aber längere Zeit.

Zur Umwandlung des Stärkmehls durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren benutzt man gewöhnlich Schwefelsäure; zu 6 Thln. verdünnter erhitzter Schwefelsäure (1 Thl. Säure 5 Thle. Wasser) setzt man allmälig ein Gemenge von 4 Thln. Stärke, die mit 5 Thln. Wasser angerührt ist, und erhitzt kurze Zeit auf 80° bis 90° C., welche Temperatur nicht gesteigert werden darf, weil sonst das Dextrin leicht weiter in Zucker übergeht. Um die Schwefelsäure abzuscheiden, versetzt man die Flüssigkeiten mit kohlensaurem Kalk, und lässt das Filtrat abdampfen. Wo es der Preis erlaubt, ist es zweckmässig, kohlensauren Baryt (Witherit) statt Kreide anzuwenden, weil von dem schwefelsauren Kalk immer etwas in Lösung bleibt.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LII, p. 72. — [2]) Ibid. T. LV, p. 225.

Selten wird statt Schwefelsäure Salzsäure angewendet, welche übrigens die Umwandlung des Stärkmehls eben so leicht bewirkt wie jene; doch soll das mit Salzsäure dargestellte Dextrin den Vortheil gewähren, nicht so leicht zu zerfallen.

Zur Darstellung von Dextrin mittelst Diastase bedient man sich der frisch gekeimten Gerste. In 400 Thle. auf 30° bis 40°C. erwärmtes Wasser bringt man 5 Thle. zerstossenes Gerstenmalz, steigert die Temperatur auf 60° bis 75° C. so lange bis die Flüssigkeit dünnflüssig und schleimig geworden ist und Jodlösung nicht mehr blau färbt, worauf die Masse schnell auf 100° C. erhitzt wird, damit die Diastase unwirksam wird, das gebildete Dextrin weiter in Zucker umzuwandeln. Die durch Stehen abgeklärte Flüssigkeit wird filtrirt und eingedampft, bis die Masse beim Erkalten erstarrt, worauf sie in Trockenstuben ausgetrocknet wird. Das Product ist für viele Zwecke hinreichend rein, obgleich es noch Stärkmehl und auch Traubenzucker enthält; um es vollständig rein darzustellen, löst man es in wenig Wasser und fällt mit 40procentigem Alkohol, wodurch stärkmehlhaltendes Dextrin gefällt wird, während der Zucker gelöst bleibt. Der Niederschlag wird in wenig kaltem Wasser gelöst, wo Stärkmehl zurückbleibt, man fällt von Neuem mit Weingeist, wodurch sich reines Dextrin abscheidet.

T. A. Hofmann erhitzt 100 Thle. Getreide oder Stärkmehl mit hinreichendem Wasser und 1 bis 2 Thln. Schwefelsäure in verschlossenen Gefässen mittelst gespannter Dämpfe 2 bis 3 Stunden auf 110° bis gegen 150° C.; die abgegossene Flüssigkeit wird mit Kreide gesättigt, und weiter wie angegeben verfahren.

Nach Thomas wird 1 Thl. Stärkmehl mit 4 Thln. auf 50° C. erhitztem Wasser gemischt, man setzt $^{1}/_{50}$ gekeimter Gerste hinzu und $^{1}/_{100}$ Leinsamenschleim; die Temperatur wird auf 70° bis 75° C. erhöht, bis die Umwandlung erfolgt ist; man versetzt die klare erkaltete Flüssigkeit mit etwas Alaun (1 Grm. auf 30000 Grm. Stärke), dampft bis zu einem specif. Gewicht von 1,30 ein und lässt dann in Trockenstuben austrocknen.

Nach Béchamp[1]) geht bei der Einwirkung von Diastase oder Säuren das Stärkmehl zuerst in lösliches Stärkmehl (d. i. die von Biot ursprünglich als Dextrin bezeichnete Substanz), und dieses dann erst in Dextrin über. Nach O'Neill soll das Stärkmehl auf 116° bis 150° C. erhitzt der Einwirkung von wenig Salzsäuredampf ausgesetzt werden.

Zahlreiche andere Methoden sind angegeben, um für technische Zwecke Dextrin darzustellen. Bei seiner Bereitung ist immer darauf Rücksicht zu nehmen, dass zu lange dauernde Einwirkung von Säuren oder Diastase das schon gebildete Dextrin leicht weiter umwandelt in Traubenzucker.

Das durch Erhitzen des Stärkmehls für sich oder mit wenig Säure dargestellte Dextrin ist pulverförmig wie Stärkmehl, weiss oder gelblich, meistens unvollständig löslich in Wasser; es enthält noch unverändertes Stärkmehl oder Zersetzungsproducte beigemengt.

Das reine Dextrin bildet eine farblose oder gelbliche durchsichtige unkrystallinische Masse, mit muschligem Bruch, dem arabischen Gummi ähnlich (Unterschied s. unten), von 1,25 specif. Gewicht, leicht

[1]) Compt. rend. T. XLII, p. 1210; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 364.

löslich in kaltem und warmem Wasser[1]); die schleimige Lösung zeigt ein Drehungsvermögen von $+ 138^0,68$; das Dextrin ist löslich in schwachem Weingeist, unlöslich in 80procentigem Alkohol, und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt; aus einer bei 24° C. gesättigten Lösung in 56procentigem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten als Syrup ab. Jod färbt das Dextrin nicht (nach früheren Angaben weinroth).

Das Dextrin wird durch stärkeres Erhitzen leicht zersetzt; es bildet sich hier zuerst, nach Reichenbach, Assamar, nach Gélis das diesem ähnliche Pyrodextrin (s. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 168); bei der trockenen Destillation bilden sich ähnliche Producte wie aus Zucker. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, bei Einwirkung von Diastas oder Speichel und dergleichen geht Dextrin leicht in Traubenzucker über. Mit Salpetersäure gekocht giebt es Oxalsäure, wahrscheinlich Zuckersäure, und auch Weinsäure, aber keine Schleimsäure.

Mit Salpeter- und Schwefelsäure behandelt, giebt das Dextrin eine wie Xyloidin aussehende in Wasser lösliche, durch Schwefelsäure fällbare Nitroverbindung (Flores-Domonte und Ménard[2]).

Wird eine wässerige Lösung von Dextrin mit etwas kaustischem Alkali versetzt und tropfenweise Kupfervitriollösung zugefügt, so erhält man eine dunkelblaue Lösung, aus welcher sich beim Erwärmen auf 80° C. Kupferoxydul abscheidet (Unterschied von arabischem Gummi und Pflanzenschleim).

Eine Lösung von Baryt in Holzgeist fällt die Dextrinlösung, der Niederschlag (46,7 Baryt enthaltend) ist unlöslich in Holzgeist, löst sich aber in Wasser besonders in der Wärme.

Kalk fällt die wässerige Dextrinlösung. Bleizucker und Bleiessig fällen die wässerige wie die weingeistige Lösung von Dextrin nur auf Zusatz von Ammoniak; der weisse Niederschlag, bei 100° C. getrocknet $= 2\,PbO\,.\,C_{12}H_{10}O_{10}$, wird bei 180° C. gelb unter Verlust von 1 Aeq. Wasser.

Zinnchlorür fällt die Dextrinlösung, schwefelsaures Eisenoxyd dagegen nicht.

Das Dextrin findet vielfache Verwendung; es bildet sich beim Einmaischen von Getreide (s. unter Bier- und Spiritusfabrikation), und findet sich als wesentlicher Bestandtheil in der Bierwürze; es dient als Zusatz zu Nahrungsmitteln; vielfach dient es als Verdickungsmittel zu technischen Zwecken, namentlich statt des arabischen Gummis, so zu Appreturen, zum Verdicken der Beizen oder Säuren, zum Leimen von Papier, zum Drucken von Tapeten, zum Glaciren von Karten, zum Steifen von Geweben, zur Herstellung eines festen Verbandes für chirurgische Zwecke, z. B. bei Brüchen u. s. w.

Zuweilen verwendet man für solche technische Zwecke unmittelbar die rohe Dextrinlösung, wie sie durch Behandeln von Stärkmehl mit Diastase oder mit Schwefelsäure erhalten wird; im letzteren Falle wird jedoch die freie Säure zuvor durch Kreide abgeschieden und die Flüssigkeit etwas eingedampft. Dieser sogenannte Dextrinsyrup enthält nun ausser Dextrin unverändertes Stärkmehl, Zucker und Wasser, die relativen Mengen der drei ersten Bestandtheile müssen nach der

[1]) Das specif. Gewicht dieser Lösungen ist bei 11,9 Proc. Dextrin = 1,048; bei 23,7 Proc. = 1,096 (Graham u. Hofmann). — [2]) Compt. rend. T. XXIV, p. 391.

Darstellung, der Länge der Einwirkung und der Höhe der Temperatur verschieden sein; Guérin Vary fand in einem Dextrinsyrup von 1,28 specif. Gewicht auf 36 Thle. Wasser 41 Thle. Zucker, 22 Thle. Dextrin. Der Dextrinsyrup ist wenig haltbar, er zersetzt sich leicht.

Zur Bestimmung von Dextrin in einem Gemenge mit Traubenzucker schlägt Gentele[1]) vor, beide Körper durch eine titrirte Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali zu bestimmen, dann durch eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium (die nicht auf Dextrin wirkt) den Traubenzucker zu bestimmen, wonach sich die Menge des Dextrins aus der Differenz ergiebt. *Fe.*

Dextrinsyrup s. unter Dextrin.

Dextrinzucker nennt Ventzke einen unkrystallisirbaren rechts polarisirenden Zucker, wahrscheinlich ein Gemenge von Glucose mit Dextrin.

Dextroracemsäure, Dextrotraubensäure, ist identisch mit gewöhnlicher rechtsdrehender Weinsäure (s. d. Art. u. Traubensäure).

Diabas, Grünstein zum Theil, Diorit zum Theil, wie die synonym gebrauchten Namen Grünstein und Diorit zeigen, oft mit dem Diorit verwechselt; ein krystallinisch körniges Gemenge von Feldspath (Oligoklas oder Labradorit) und Augit, gewöhnlich durchdrungen von erdigem bis schuppigem Chlorit. Specif. Gewicht = 2,80 bis 2,95. Das Gemenge ist meist feinkörnig, überhaupt aber grosskörnig bis feinkörnig, übergehend ins Dichte und dann als sogenannter Aphanit im Aussehen vom dichten Diorit nicht zu unterscheiden. Zuweilen zeigen sich im feinkörnigen Gemenge Feldspathkrystalle porphyrartig ausgeschieden (Porphyrdiabas), an Diabasporphyr sich anschliessend. Das Gestein ist meist massig, oft stark zerklüftet, unregelmässig und säulen-, auch plattenförmig abgesondert, selbst grob- bis dünnschiefrig (Diabasschiefer), meist durch den lagenweise vertheilten Chlorit bei feinkörnigen bis dichten Varietäten und selbst Uebergänge in Chloritschiefer durch Ueberhandnehmen des Chlorits zeigend. Eine zuweilen vorkommende concentrisch schalige Kugelbildung erinnert wohl an den Kugeldiorit, scheint aber mehr eine Folge der Verwitterung zu sein, oder durch diese erst deutlich zu werden.

Der Oligoklas bildet Krystalle, tafelartige oder körnige Krystalloide und lässt oft die deutlichen Spaltungsflächen und die Zwillingsstreifung erkennen. In ähnlicher Weise erscheint der Labradorit, und beide sind weiss, graulich oder grünlich weiss, auch röthlich bis bräunlich gefärbt. Der Augit ist körnig, kurz prismatisch bis nadelförmig, grün, braun oder schwarz, manchmal an Hypersthen erinnernd. Der Chlorit, schuppig bis erdig, durchdringt in der Regel die ganze Masse, sie grün färbend, und dürfte vielleicht nicht gerade als ursprünglicher wesentlicher Gemengtheil des Diabas angesehen werden, sondern als Folge von Zersetzung, welche im ganzen Gestein vor sich gegangen ist, da der Wassergehalt, welchen die Analysen ergeben haben, durchgehends zu hoch ist, um ihn ganz dem Chlorit zuzuschreiben, und daher auch auf die Zersetzung im Allgemeinen hinweist. Auch der Uebergang des Diabas

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 68; Chem. Centralbl. 1859, S. 504.

in Serpentin, wenn wirklich von Uebergängen die Rede sein kann, würde mit der Zersetzung zusammenhängen. Der Chlorit bildet ausserdem kleine Partien bis Körnchen, die überall eingestreut zu bemerken sind, was wieder auf eine frühere Ausscheidung hinweisen könnte. Die den Gemengtheilen entsprechenden Bestandtheile sind Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia, Natron, Kali, Eisenoxydul und etwas Wasser. Unwesentlich beigemengte Minerale, Epidot, Magnetit, Pyrit, Chalkopyrit sind nicht häufig, dagegen ist oft Calcit durch Brausen mit Säuren zu erkennen, bildet aber auch ausgeschiedene Körner und ruft Uebergänge in den Kalkdiabas hervor. Quarz ist höchst selten zu bemerken.

Der Diabas bildet, mit dem Diorit verglichen, öfter mächtige Stöcke, lagerartige Massen, oder tritt gangförmig auf. *K.*

Diabetes, Harnruhr. Mit diesem Namen bezeichnen die Aerzte eine Reihe von Krankheiten, die sich durch eine sehr bedeutende Vermehrung der Harnabsonderung charakterisiren. Im engeren Sinne versteht man aber darunter den *Diabetes mellitus*, die Zucker- oder Honigharnruhr, eine Ernährungskrankheit, die sich durch eine gewöhnlich enorme Vermehrung der Harnmenge (20 bis 25 Liter in 24 Stunden) und einen bedeutenden Zuckergehalt des Harns (1 bis $1^1/_2$ Pfund in 24 Stunden) und anderer Flüssigkeiten charakterisirt; diesem Zuckergehalt des Harns entspricht ein erhöhtes specifisches Gewicht desselben.

Der Zucker des diabetischen Harns, früher für einen eigenthümlichen gehalten, ist mit Traubenzucker identisch. Ausser im Harn findet sich bei Diabetes auch Zucker im Speichel, im Schweiss, in der Galle und im Blut in reichlicherer Menge als unter normalen Verhältnissen.

Die Farbe des diabetischen Harns ist gewöhnlich blass, der Geruch eigenthümlich mulsterig, der Geschmack mehr oder minder deutlich süss. Hat diabetischer Harn einige Zeit gestanden, so entdeckt man unter dem Mikroskop darin Hefenpilze. Das specifische Gewicht schwankt gewöhnlich zwischen 1,030 und 1,040. Bouchardat fand es in einem Falle bis auf 1,074 gestiegen. Die Beobachtung der Zu- und Abnahme des specifischen Gewichtes der innerhalb 24 Stunden gelassenen Harnmenge kann zur approximativen Schätzung der Zu- und Abnahme des Zuckergehaltes benutzt werden. Endlich lenkt diabetischer Harn den polarisirten Lichtstrahl proportional seinem Zuckergehalt nach rechts ab.

Der diabetische Harn reagirt frisch gelassen gewöhnlich schwach sauer oder neutral, seltener alkalisch, er enthält meistens die normalen Harnbestandtheile, seltene Fälle ausgenommen, namentlich Harnstoff und Harnsäure, zum Theil selbst in absolut vermehrter aber wegen des grossen Wassergehalts in relativ geringerer Menge. Man will im diabetischen Harn auch die Hippursäure vermehrt gefunden haben, allein dies darf kaum als eine constante Erscheinung angesehen werden. Fett und Albumin sind für den Diabetes nicht wesentlich.

Es wurde behauptet, dass im diabetischen Harn mehr Wasser aus dem Körper ausgeschieden werde, als dem Wasser der genossenen Getränke und Speisen entspricht, allein dies ist entschieden unrichtig. Doch wird allerdings die grössere Menge des aufgenommenen Wassers bei Diabetischen durch die Nieren ausgeschieden, und alle übrigen flüssi-

gen Absonderungen nehmen gleichzeitig ab; die Haut ist trocken und spröde, die Faeces sind hart und wasserarm, und die Schleimhaut des Mundes und Rachens verliert ihre normale Feuchtigkeit.

Wird diabetischer Harn bei einer Temperatur von 20⁰ bis 25⁰ C. längere Zeit sich selbst überlassen, so geht er in Gährung über, er trübt sich in wenigen Stunden, nimmt ein milchiges Ansehen an, giebt dann unter dem Mikroskope Hefenpilze zu erkennen und wird stark sauer. Gleichzeitig findet Gasentwickelung statt, die nach 6 bis 8 Tagen beendigt ist; der Harnstoff ist dann vollkommen verschwunden, allein noch eine erhebliche Menge von unzersetztem Zucker vorhanden. Sättigt man nun die saure Flüssigkeit mit Natronlauge, so tritt wieder Gährung, aber ohne eigentliche Gasentwickelung, ein. Schon nach 24 Stunden zeigt der Harn wieder deutliche saure Reaction, bis endlich, sobald aller Zucker verschwunden ist, die Säurebildung ihr Ende erreicht. Der Harnstoff zerfällt dabei in Kohlensäure und Ammoniak, die Kohlensäure wird aber von den sich bildenden stärkeren Säuren, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure, ausgetrieben, und das Ammoniak wird frei, sobald man bei der Sättigung der freien Säure Natronlauge im Ueberschuss zusetzt. Es scheint auch aus der Hippursäure eine kleine Menge Benzoësäure gebildet zu werden (Neubauer. Klinger).

Zur qualitativen Nachweisung des Zuckers im diabetischen Harn sind mehrere Methoden vorgeschlagen. Die wichtigsten Zuckerproben für den Harn sind nachstehende, wobei zu bemerken ist, dass vor Reagiren auf Zucker etwa vorhandenes Albumin durch Coaguliren abzuscheiden ist.

1) Trommer's Zuckerprobe. Man setzt zu dem zu prüfenden Harn Natronlauge, erwärmt gelinde (entsteht ein flockiger Niederschlag, so filtrirt man diesen ab), und fügt hierauf eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd so lange tropfenweise zu, als sich das anfänglich sich ausscheidende Kupferoxydhydrat noch auflöst, und erwärmt dann gelinde (nicht bis zum Kochen). War Zucker in dem zu prüfenden Harn, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald gelb, und es setzt sich gelbrothes Kupferoxydulhydrat ab. Auch in der Kälte erfolgt übrigens nach einiger Zeit die Kupferreduction. Kochen ist zu vermeiden, da bei Kochhitze auch andere Bestandtheile des Harns, unter anderen die Harnsäure, reducirend auf die Kupferlösung wirken. Statt Kalilauge und Kupfervitriollösung kann man übrigens zu dieser Probe auch die Fehling'sche Probeflüssigkeit anwenden, nur muss man sich unter allen Umständen durch einen Vorversuch davon überzeugen, dass die Flüssigkeit beim Erhitzen für sich kein Kupferoxydul ausscheidet. Zweckmässig ist es den Harn zuerst mit Bleiessig zu fällen, und erst das Filtrat mit alkalischem Kupfer zu behandeln. Die Trommer'sche Zuckerprobe gehört zu den „best verläumdeten“. Ihre Zuverlässigkeit wird aber hauptsächlich von solchen bestritten, die sie nicht richtig anzuwenden verstehen.

2) Moor's Zuckerprobe. Man versetzt eine Probe des Harns mit Kalilauge im Ueberschuss, und erhitzt zum Kochen; bei Gegenwart von Zucker färbt sich die Flüssigkeit nach und nach braunroth; setzt man dann concentrirte Salpetersäure zu, so entwickelt sich deutlich der Geruch des gebrannten Zuckers. Diese Reaction ist brauchbar, um den constatirten Zuckergehalt des Harns fortgesetzt zu controliren.

3) Die Gährungsprobe. Diese Probe ist die einzige, die für den Zuckergehalt des Harns, wenn wir von der Reindarstellung des Zuckers absehen, strict beweisend ist. Die zweckmässigste Art, sie anzustellen, ist folgende: Man bringt in das eine Kölbchen des Will-Fresenius'schen Kohlensäureapparats den zu prüfenden Harn, etwas Weinsäure und wohl ausgewässerte Bierhefe, und in das andere vollkommen klares Barytwasser. Bei Gegenwart einer nicht zu kleinen Menge Zucker tritt bei 15° bis 25° C. sofort Gährung ein. Die gebildete Kohlensäure wird vom Barytwasser absorbirt, und es scheidet sich kohlensaurer Baryt als ein blendend weisses Pulver aus, während im anderen Kölbchen Alkohol enthalten ist.

4) Böttger's Zuckerprobe. Man fügt zu einer Probe des zu untersuchenden Harns eine Messerspitze voll basisches Chlor-Wismuthsalz, alsdann eine Lösung von kohlensaurem Natron (1 Thl. krystallisirtes auf 3 Thle. Wasser), und erhitzt dann zum Kochen. Ist viel Zucker zugegen, so tritt bald Schwärzung ein, indem sich Wismuthsuboxyd bildet; sind aber nur Spuren von Zucker vorhanden, so tritt graue Färbung des Wismuthsalzes ein. Statt des kohlensauren Natrons Aetznatron oder Kalilauge zu nehmen, kann zu groben Täuschungen führen.

5) Pettenkofer's Zuckerprobe. Bringt man zu dem zu prüfenden Harn etwas einer Auflösung von gereinigter Ochsengalle, und setzt allmälig bis zum Verschwinden des entstehenden Niederschlags reine concentrirte Schwefelsäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit blass kirschroth, purpurfarben und endlich sehr dunkelviolett, wird die Schwefelsäure zu rasch und in zu grossem Ueberschuss zugesetzt, so tritt Erhitzung ein, und statt der schönen purpurvioletten eine braunrothe Färbung.

6) Optische Probe. Sie besteht in der Costatirung des Ablenkungsvermögens des zu prüfenden Harns (nach rechts) für den polarisirten Lichtstrahl. Da jedoch sowohl rechts- als linksdrehende andere Stoffe in dem Harn vorhanden sein können, so ist die Probe für sich allein sehr unsicher. So kann linksdrehendes Albumin vorhandenen Zucker maskiren, rechtsdrehende Gallensäuren können für Zucker angesehen werden u. s. w. Hat man sich von der Abwesenheit der Gallensäuren überzeugt, und etwa vorhandenes Albumin vorher durch Coagulation entfernt, so kann allerdings eine deutliche Ablenkung der Polarisationsebene nach rechts nur durch Harnzucker bedingt sein, es müssten denn dem Harn als solchem fremde Stoffe, wie Milchzucker oder Dextrin in den Harn gekommen sein. Ist der zu untersuchende Harn nicht vollkommen durchsichtig, so ist er zu filtriren; ist seine Farbe zu dunkel, so fällt man mit Bleiessig und filtrirt durch frisch geglühte Thierkohle.

Bezüglich weiterer Zuckerproben s. d. Art. Traubenzucker.

Beim *Diabetes* handelt es sich um Nachweisung erheblicher Mengen Zucker im Harn. Um geringe Spuren nachzuweisen, versetzt Brücke [1]) den Harn mit viel Alkohol, vermischt das Filtrat mit alkoholischer Kalilösung, wo sich nach 24 Stunden Zucker-Kali krystallinisch abscheiden soll. Nach dieser Methode fand Brücke im normalen Menschenharn Spuren Zucker, so dass also beim Diabetes nur die Menge des Zuckers abnorm ist. Nach Wiederhol,

---

[1]) Bericht. Wien. Akad. Bd. XXVIII, S. 568; Bd. XXIX, S. 346; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 108, 115; Chem. Centralbl. 1858, S. 437, 573, 705.

Leconte, Lehmann und Gorup-Besanez reducirt der auf die angegebene Weise abgeschiedene Körper Kupferoxyd erst beim Kochen. Eine andere Methode besteht darin, den Harn zuerst mit Bleizucker, hierauf mit Bleiessig und endlich mit Ammoniak auszufällen. Der Ammoniakniederschlag soll den Zucker enthalten. Nach der letzten Methode will Bence Jones den Zucker im normalen Menschenharn auch durch die Gährungsprobe nachgewiesen haben (in 1000 Thln. Harn zwischen 1,4 bis 2,3 Thle.). Wir halten übrigens die Frage noch keineswegs für spruchreif. Nach Versuchen von N. Iwanoff kämen Spuren von Zucker allerdings hier und da bei Gesunden im Harn vor, aber keineswegs constant.

Die quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn kann in dreifacher Weise ausgeführt werden:

1) Volumetrisch (nach vorherigem Ausfällen mit Bleiessig) durch die Fehling'sche Probeflüssigkeit (s. 1ste Aufl. Bd. VII, S. 16), welche so titrirt ist, dass 10 C. C. derselben zur Reduction 0,050 Grm. Traubenzucker verlangen. (Vergl. auch Brücke, Chem. Centralbl. 1858, S. 705.)

2) Durch Gährung, indem man die bei der Gährung durch Bierhefe entwickelte Kohlensäure bestimmt. 100 Thle Kohlensäure entsprechen 204,54 Thln. Traubenzucker.

3) Durch den Polarisationsapparat (s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 890 und Bd. VII, S. 7).

Für praktsisch-ärztliche Zwecke, wo es sich nicht um ganz genaue Bestimmungen, sondern nur um approximative Werthe und darum handelt, Zu- oder Abnahme des Zuckergehalts zu constatiren, kann man sich auch der aräometrischen Methode bedienen, da das specifische Gewicht des Harns mit dem Zuckergehalt steigt. Man bedient sich zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Urometer. Bird hat eine Tabelle entworfen, welche den Gehalt des diabetischen Harns an festen Stoffen für die verschiedenen specifischen Gewichte angiebt. Einen der erwähnten Tabelle ähnlichen Ausdruck für den Gehalt des Harns an festen Stoffen erhält man übrigens auch, wenn man die zwei letzten Ziffern des gefundenen specifischen Gewichts mit 2,33 multiplicirt (Häser'sche Formel).

Ueber die Pathogenese des Diabetes sind zahlreiche Ansichten aufgestellt, aber keine einzige derselben erscheint hinreichend begründet. Die Möglichkeiten, welche hier in Betracht kommen, wären etwa folgende: der Diabetes könnte die Folge einer so sehr vermehrten Zuckerproduction in der Leber sein (die bekanntlich immer Zucker enthält), dass das Blut den in dasselbe gelangenden Zucker nicht mehr völlig zu oxydiren vermöchte; oder es würde zwar nicht mehr wie gewöhnlich Zucker in der Leber erzeugt, allein das Blut hätte derartige Veränderungen erlitten, dass die Oxydation des Zuckers, gleichgültig ob derselbe aus der Leber oder aus den in Zucker verwandelten Amylaceis der Nahrung stammt, im Blut nicht erfolgen kann. Die erstere Möglichkeit ist nach den vorhandenen Thatsachen jedenfalls wahrscheinlicher als die zweite. Für ein näheres Eingehen auf die für die beiden Möglichkeiten vorgebrachten Gründe ist hier nicht der Ort.

Ausser dem Diabetes mellitus hat man noch folgende Species aufgestellt: Diabetes spurius von Bouchardat; hier enthält der Harn einen gährungsfähigen aber nicht süss schmeckenden Zucker, der aber

durch Säuren in gewöhnlichen Traubenzucker übergeführt werden kann; — Diabetes inositus, hier enthält der Harn entweder neben Traubenzucker Inosit (Neukomm), oder der Traubenzucker verschwindet während der Krankheit, und es tritt statt dessen Inosit auf (Vohl); Diabetes insipidus, man versteht darunter eine aussergewöhnliche Harnvermehrung ohne Zuckerbildung; unter letzterer Bezeichnung versteht man aber auch wohl den Diabetes spurius Bouchardat's.
G.-B.

Diadochit, Phosphoreisensinter, nach Plattner[1]) 14,8 Proc. Phosphorsäure, 15,1 Schwefelsäure, 39,7 Eisenoxyd und 30,3 Wasser enthaltend; findet sich auf Alaunschiefer zu Arnsbach bei Gräfenthal und zu Garnsdorf bei Saalfeld am Thüringerwald, nierenförmige getropfte amorphe Massen mit krummschaliger Absonderung bildend, mit muschligem Bruche, wachsgelb bis gelblich braun, wachsglänzend, durchscheinend bis undurchsichtig. Strich weiss, Härte = 3,0; specif. Gewicht = 2,04. Er giebt im Kolben viel sauer reagirendes Wasser, bläht sich vor dem Löthrohre auf und schmilzt an den Kanten zur schwarzen magnetischen Fritte. Durch Erhitzen mit Wasser lösen sich 12,6 Proc. Schwefelsäure, aber kein Eisenoxyd auf [2]). *K.*

Diagometer nannte Rousseau[3]) einen elektrischen Apparat zur Entdeckung der Verfälschung von Olivenöl, da dieses die Elektricität weniger leiten soll als andere fette Oele.

Diagonit, syn. Brewsterit.

Diagrydium, vielleicht Diacrydium, veralteter Name für Scammonium.

Diaklas, syn. Diallag.

Diaklasit, gelber Schillerspath, talkartige Hornblende, talkartiger Diallag, von Hausmann[4]) als eigene Species aufgestellt, im Gabbro der Harzburger Forst am Harz vorkommend, gehört in die Reihe der mit dem Namen Bronzit belegten Minerale und deutet durch seinen hohen Wassergehalt nach Köhler's Analyse[5]), nach welcher er 53,7 Proc. Kieselsäure, 25,1 Magnesia, 11,5 Eisenoxydul, 3,7 Wasser, 1,3 Thonerde, 0,2 Manganoxydul enthält und durch seine geringe Härte = 3,5 bis 4,0 auf weit vorgeschrittene Zersetzung hin. *K.*

Diallag, Schillerspath zum Theil, Diaklas, Bronzit zum Theil, körniger Strahlstein, grauer und grüner Diallag, schillernder Augit, werden besonders im Gabbro als Gemengtheil vorkommende Augite genannt, welche ursprünglich Augite mit wenig Eisenoxydul, um 10 Procent, waren, durch beginnende Zersetzung aber etwas weicher geworden sind, etwas Wasser aufgenommen haben und auf den Hauptspaltungsflächen der körnigen Krystalloide oft einen eigenthümlich schillernden Perlmutterglanz besitzen. Von der Zersetzung, durch

[1]) Rammelsberg's Handb. Suppl. Bd. I, S. 45. — [2]) Rammelsberg's Handb. d. Mineralch. S. 360. — [3]) Journ. de pharm. (Decbr. 1833) T. IX; Buchner's Repert. Bd. XVII, S. 125. — [4]) Dessen Handb. d. Min. Bd. II, S. 498. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XIII, S. 101.

welche das Eisenoxydul sich in Eisenoxyd umzuwandeln beginnt und etwas Wasser aufnimmt, rührt auch die oft vorkommende gelbliche bis bräunliche Färbung des ursprünglich grünen oder grauen Minerals her. Die zahlreichen Analysen solcher Diallag genannten Augite, wie sie von Rammelsberg[1]) zusammengestellt sind, zeigen am besten, dass man es mit keiner selbstständigen Species zu thun hat. *K.*

Diallag, talkartiger, syn. Diaklasit.

Diallagit, Diallogit, Dialogit, syn. Manganspath.

Dialursäure, Zersetzungsproduct des Alloxan. Von Liebig und Wöhler[2]) (1838) entdeckt. Formel: $C_8H_4N_2O_8$ oder $HO \cdot C_8H_3N_2O_7$. Sie bildet sich bei Behandlung von Alloxan oder Alloxantin mit Schwefelwasserstoff oder ähnlich reducirend wirkenden Körpern, wie Wasserstoff im *status nascens* u. s. w.

$$\underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + 2\,HS = \underbrace{C_8H_4N_2O_8}_{\text{Dialursäure}} + 2\,S$$

$$\underbrace{C_8H_5N_2O_{10}}_{\text{Alloxantin}} + HS = C_8H_4N_2O_8 + 2\,HO + S.$$

Ferner entsteht Dialursäure bei Einwirkung von Cyanammonium oder Cyankalium auf Alloxan, doch bilden sich hier gleichzeitig noch andere Körper, wie nachstehende Schemata zeigen:

$$\underbrace{2\,(C_8H_2N_2O_8)}_{\text{Alloxan}} + NH_3 + 2\,HO = \underbrace{C_8H_4N_2O_8}_{\text{Dialursäure}} + \underbrace{C_6H_5N_3O_6}_{\text{Oxalan}} + C_2O_4$$

$$\underbrace{2\,(C_8H_2N_2O_8)}_{\text{Alloxan}} + 2\,(KO \cdot HO) = \underbrace{KO \cdot C_8H_3N_2O_7}_{\text{Dialursaures Kali}} + \underbrace{KO \cdot C_6H_3N_2O_7}_{\text{Oxalursaures Kali}} + C_2O_4.$$

Die Blausäure erleidet bei dieser Einwirkung keine Zersetzung, sondern scheint mehr in der Art eines Ferments zu wirken (Strecker[3]).

Man erhält die Dialursäure, wenn man das Kali- oder Ammoniaksalz in mässig stark erwärmter Salzsäure bis zur Sättigung löst, und die Lösung erkalten lässt. Das Dialursäurehydrat krystallisirt dann in 1 bis 2 Linien langen Nadeln von säuerlichem Geschmack, sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich und röthen Lackmus (Gregory[4]). An der Luft färben sie sich roth und verwandeln sich, wahrscheinlich unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser, allmälig in dimorphes Alloxantin ($C_8H_5N_2O_{10}$). Mit Alloxan in Lösung vermischt und damit erhitzt, verwandelt die Dialursäure sich in Alloxantin:

$$\underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + \underbrace{C_8H_4N_2O_8}_{\text{Dialursäure}} + 4\,HO = \underbrace{2\,(C_8H_5N_2O_{10})}_{\text{Alloxantin.}}$$

Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zersetzt sich die Dialursäure, es bilden sich Oxalsäure und Ammoniak neben anderen Zersetzungsproducten.

Die Dialursäure bildet mit den Alkalien lösliche neutrale Salze; das Ammoniumsalz fällt die Barytsalze weiss, die Bleisalze flockig und

---

[1]) Dessen Handb. d. Mineralch. S. 464; Vergl. Buckeisen, Verhandl. naturf. Ges. Freiburg, Bd. II, S. 8. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 276. — [4]) Ebendas. Bd. CXIII, S. 49. — [4]) Philosoph. Magaz. T. XXIV, p. 187; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 277.

gelb; die Niederschläge werden an der Luft violett; die Silbersalze werden dadurch sogleich reducirt.

Dialursaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . C_8H_3N_2O_7$. Dieses Salz bildet sich in der oben angegebenen Weise, wenn man eine siedende Lösung von Alloxantin mit Schwefelwasserstoffgas behandelt; es fällt Schwefel nieder und die Flüssigkeit wird stark sauer; sie wird nun mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, worauf beim Erkalten das Ammoniaksalz sich krystallinisch abscheidet.

Oder man versetzt eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Schwefelammonium, so aber, dass die Flüssigkeit noch eine schwach saure Reaction behält; der hierbei niederfallende schwefelhaltende Brei wird mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak krystallisirt.

Man stellt dialursaures Ammoniak aus Alloxan dar, indem man es mit Zink und Salzsäure behandelt, und die klare Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis alles Zinkoxyd wieder gelöst ist.

Das dialursaure Ammoniak bildet weisse feine seidenglänzende Krystallnadeln, welche beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur schnell rosenroth, bei 100° C. blutroth werden. Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich, scheidet sich beim Erkalten wieder ab, besonders bei Zusatz von kohlensaurem Ammoniak.

Das Salz löst sich unter Ammoniakentwickelung in Kalilauge, Säuren fällen die Lösung nicht mehr.

Berzelius[1]) hielt das dialursaure Ammoniumoxyd für eine Amidverbindung von Alloxantin, weil es die Fähigkeit hat, mit Alloxan wieder Alloxantin zu bilden; es ist, nach ihm, Alloxantin ($C_8H_5N_2O_{10}$) + Alloxantinamid ($= C_8H_9N_4O_6$), das entspricht: $2(C_8H_7N_3O_8)$.

Dialursaurer Baryt, $BaO . C_8H_3N_2O_7 + HO$, ein weisser Niederschlag, in Wasser kaum löslich.

Dialursaures Bleioxyd. Beim Fällen von dialursaurem Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd ist der gelbliche flockige Niederschlag von veränderlicher Zusammensetzung; Gregory fand ein Salz $= 3PbO . 2C_8H_3N_2O_7$. Das Salz verändert sich schnell an der Luft und färbt sich violett.

Dialursaures Kali: $KO . C_8H_3N_2O_7$. Es bildet sich, wenn eine Lösung von Alloxan mit einer Lösung von Cyankalium versetzt wird, oder wenn man zu einer Lösung von Alloxan erst wenig Blausäure und dann essigsaures oder kohlensaures Kali bis zur schwach alkalischen Reaction setzt; es scheidet sich das Salz hier als ein citronengelbes krystallinisches Pulver ab. Durch Auflösen in verdünnter Kalilauge und Neutralisiren mit Essigsäure wird das reine Salz als ein farbloser krystallinischer Niederschlag erhalten.

Man erhält das Salz auch durch Auflösen der mit etwas Branntwein abgewaschenen Dialursäure in Salzsäure und Uebersättigen mit kohlensaurem Kali. Das Salz ist weiss und zeichnet sich durch seine geringe Löslichkeit in kaltem oder warmem Wasser aus. *Fe.*

Dialyse (Dialysis), Dialyser sind Ausdrücke, welche Graham für die Erscheinungen und das Verhalten der Körper bei der Trennung verschiedener Substanzen durch Diffusion oder Endosmose gebraucht (s. Diffusion).

---

[1]) Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. 1840, Bd. IX, S. 838.

Diamagnetismus s. unter Magnetismus (1. Aufl. Bd. V, S. 47).

Diamant, Demant, octaëdrischer Demant, *Diamant*, *Diamond*. Reiner Kohlenstoff, krystallisirt tesseral, oft tetraëdrisch hemiedrisch. Die Krystalle zeigen besonders die Gestalten O, ∞O, ∞On, mOn, seltener ∞O∞ und mO, oder die tetraëdrischen Hemiëder von O und mOn, diese am deutlichsten, wenn die Krystalle Zwillinge sind, Durchkreuzungszwillinge mit parallelen Achsensystemen. Die Krystalle sind meist abgerundet mit convexen Flächen, häufig verzerrt und unregelmässig, gewöhnlich einzeln eingewachsen, seltener verwachsen zu krystallinisch körnigen Aggregaten (der sogenannte schwarze Diamant oder Carbon). Der Diamant ist vollkommen spaltbar parallel O, der Bruch ist muschlig, beim körnigen uneben. Farblos, weiss, grau, braun, selten gelb, grün, roth oder blau, noch seltener schwarz; durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, mit starker Lichtbrechung und mit lebhaftem Farbenspiel; der Glanz ist der nach ihm benannte Diamantglanz; er ist spröde, hat die als höchste (mit 10) bezeichnete Härte und das specif. Gewicht = 3,5 bis 3,6. Durch Reiben wird er elektrisch und phosphorisch. In allen Lösungsmitteln ist er unlöslich, selbst vor dem Knallgasgebläse unschmelzbar, im Sauerstoffgebläse zu Kohlensäure verbrennend, sehr geringen Rückstand hinterlassend (s. S. 430). Er findet sich lose im Sande von Flüssen und im aufgeschwemmten Lande, eingewachsen in durch Brauneisenerz verkitteten Kieselconglomeraten (Cascalho), in dem sogenannten Itakolumit (Gelenkquarz, biegsamen Sandsteine), einem in Brasilien vorkommenden glimmerhaltigen Quarzsandstein oder quarzreichen Glimmerschiefer.

Diamanten [1]) sind seit alten Zeiten als Edelsteine geschätzt, und kamen früher nur aus Ostindien; die Minen von Golconda dort sind seit Jahrhunderten berühmt; schon 1622 sollen 30000 Arbeiter hier verwendet sein. Sonst finden sich noch Diamantgruben bei Bundelkund, bei Raolconda, Visapur in der Gegend von Ellore u. a. a. O. Auch auf Malakka und Borneo finden sich Diamanten. 1728 fand man sie zufällig in Brasilien in der Provinz Minas-Geraës, die Diamantwäschereien geben hier seit der Zeit reiche Ausbeute (1784 sollen 56000 Karat [2]) gefunden sein; jetzt soll die Ausbeute jährlich etwa 25000 bis 30000 Karat betragen, davon sollen aber nur 800 bis 900

---

[1]) Literatur: Petzholdt, Naturgeschichte der Diamanten, Dresden 1842. — Blum, Edelsteinkunde, Stuttgart 1834, S. 100; Ausführliche Angaben über das Vorkommen der Diamanten in Indien s. Ritter's Erdkunde von Asien, Bd. IV, 2, S. 343. — Ferner: Walker, Ueber die Minen von Golconda, Annal. des sc. phys. et nat. Genève, T. XXII, p. 178; Ueber Vorkommen u. Gewinnung der Diamanten in Brasilien s. Spix's u. Martius' Reise Bd. II, S. 433, u. Eschwege's Reise Bd. II, S. 105. — Damour, Ueber Vorkommen sehr grosser Diamanten in Minas-Geraës (einen von 247 Karat), l'Institut 1853, p. 159. — Heusser u. Claraz, Lagerstätte der Diam. in Minas-Geraës, Zeitschr. f. deutsche Geol. Bd. XI, S. 448. — Zerrenner, Vorkommen am Ural und auf Borneo, Zeitschr. f. deutsche Geol. Bd. I, S. 482; Bd. II, S. 404; Vorkommen auf Borneo, Horner's u. Leonhard's Jahrb. f. Mineral. 1838, S. 8; Vorkommen am Ural, G. Rose's Min.-Geogn. Reise nach dem Ural, Bd. I, S. 352. — Patterson, Vorkommen in den Vereinigten Staaten, Zeitschr. f. d. Geol. Bd. II, S. 61; Sillim. Amer. Journ. [2.] T. VIII, p. 294. — Rose, Beschreibung verschiedener ausgezeichneter Diamanten; Bericht d. Berl. Akad. 1853, S. 633; 1856, S. 65. — Gladstone, Fluorescenz u. Phosphoresc. der Diamanten, Report of 29 Brit. Assoc. p. 69. — [2]) 1 Karat = 0,205 Grm.

Karat geschliffene Schmucksteine erhalten werden). 1829 wurden am westlichen Ural Diamanten gefunden, sie kommen in den Goldwäschereien der Vereinigten Staaten von Nordamerika (Patterson) von Australien (Dana), so wie angeblich im goldführenden Sand in der Provinz Constantine in Afrika vor. Der Werth [1]) der Diamanten richtet sich nach der Grösse, nach Farbe, Reinheit, Durchsichtigkeit und Fehlerlosigkeit. Die grössten und schönsten Diamanten sollen meistens von Ostindien stammen, nur einige grosse sollen in Brasilien gefunden sein; einer derselben ist ungeschliffen ein regelmässiges Octaëder, und wiegt 95 Karat; der zweite, Braganza genannt, auch ungeschliffen, soll von der Grösse eines Straussenеies sein, und 1680 Karat wiegen; sein Werth wird auf 400 bis 1600 Mill. Thaler angegeben, doch ist seine Echtheit zweifelhaft, vielleicht ist er nur ein Topas. Beide Steine finden sich im portugiesischen Schatz. Der Südstern, roh 254,5 Karat, geschliffen 125 Karat schwer, stammt auch aus Brasilien (Dufrenoy [2]).

Ein Diamant von Borneo, dort gefunden, soll im Besitz des Rajah von Mattun sein, 367 Karat schwer, eiförmig mit einer Höhlung in der Nähe des dünnen Endes. Ein als Rosette geschliffener Diamant von 279,6 Karat befindet sich im Besitz des Grossmoguls. Ein Diamant von 277 Karat ist im Besitz des Nizam von Hyderabad.

Im russischen Schatz sind zwei berühmte Diamanten, einer von 779 Karat soll aus dem Auge einer Statue des Brahmah im Tempel von Tscheringan stammen; der Orlow oder Amsterdamer Diamant von 195 Karat ist an der Spitze des kaiserlichen Scepters.

Der Florentiner oder Toskaner Diamant des Kaisers von Oesterreich hat $139^1/_2$ Karat. Wegen seiner Durchsichtigkeit berühmt ist der im französischen Schatz befindliche Pitt oder Regent, 136 Karat schwer, vor dem Schleifen soll er 410 Karat gewogen haben.

Der Koh-i-noor, aus Ostindien stammend, früher im Besitz des Grossmoguls in Delhi, jetzt im englischen Kronschatz befindlich, wog 186 Karat; wegen schlechter Gestalt und mangelhaften Schliffes wurde er nochmals geschliffen und wiegt jetzt 106 Karat [3])

Der bekannte Hofrath Beireis in Helmstedt soll einen Stein von der Grösse eines Gänseeies und 6400 Karat schwer als Diamant vorgezeigt haben; der Stein fand sich nach seinem Tode (1809) nicht mehr vor, man vermuthet, es sei geschliffener Bergkrystall gewesen.

Die Gewinnungskosten der Diamanten durch Auswaschen und Aussuchen sind wegen der vielen Handarbeit höchst bedeutend (in Brasilien für das Karat 40 Franc), und daher nur bei Sclavenarbeit möglich.

Der Diamant lässt sich nach der Richtung der Blätterdurchgänge parallel den Octaëderflächen spalten; durch Schneiden giebt man ihm die passende Form, und durch Schleifen eine reine glänzende Oberfläche, und die Fähigkeit das Lichtbrechungsvermögen im hohen Grade zu zeigen. In alten Zeiten polirte man nur die natürlichen Flächen der Steine (Spitzsteine); 1475 entdeckte Ludwig de Berquen die Kunst, den Diamant mit Diamantpulver (Diamantbord) oder Diamantspath (Corund) zu schleifen. Durch diese Operation giebt man den

---

[1]) Der Werth der Diamanten steigt im Quadrat der Grösse; bei sehr grossen Diamanten in einem noch grösseren Verhältniss; er richtet sich überdies wesentlich nach Form, Farbe, Klarheit u. s. w. — [2]) Compt. rend. T. XL, p. 3. — [3]) Nähere Beschreibung der Koh-i-noor von Maskelyne (Sillim. Americ. Journ. [2.] T. XXII p. 278.) und Tamant. (Ibid. T. XVII, p. 136.).

Steinen die Form als Brillant oder als Rosette; bei letzteren ist der untere Theil flach, der obere bildet eine aus 24 dreiseitigen Facetten bestehende Pyramide. Der Brillant besteht aus zwei abgestumpften mit der Basis an einander stossenden Kegeln; der obere Theil (Pavillon oder Krone), halb so hoch als der untere, endigt in eine breite Fläche, die Tafel, welche $^4/_9$ vom Durchmesser des Steines hat, und von dreiseitigen und rhombischen Flächen umgeben ist; der untere Theil des Brillants (Unterkörper, *Culasse*) ist pyramidenförmig und endigt in eine Fläche, welche $^1/_5$ der Grösse der Tafel hat.

Weniger werthvolle Steine werden zu Tafelsteinen, Dünnsteinen, Dicksteinen und Portraitsteinen geschliffen.

Die Diamantschleiferei wird wie auch der Handel mit Edelsteinen besonders in Amsterdam betrieben, und zwar vorzugsweise von Juden. In den Schleifereien von Amsterdam sollen jährlich 250000 bis 300000 Karat Steine (50 bis 60 Kilogrm.) zur Verarbeitung kommen; der Arbeitslohn für etwa 3000 Arbeiter soll fast 1 Million Thaler betragen [1]). Die kleinen und unreinen Diamanten so wie die schwarzen und derben Diamanten dienen für Zapfenlager bei Uhren, theils zum Schneiden von Glas, oder gepulvert (Diamantbord) zum Schleifen von Diamanten und anderen Edelsteinen, zum Drehen und Hobeln von Granit u. s. w. (Hermann [2]).

Der Diamant ritzt wegen seiner Härte selbst Quarz, mit Leichtigkeit aber Glas (Diamantfedern zum Schreiben auf Glas). Er kann auch das Glas schneiden oder spalten, doch kommt hierbei seine Form wesentlich in Betracht; Diamanten mit ebenen Flächen und geraden Kanten ritzen das Glas wohl, aber spalten es nicht. Sind die Flächen der Diamanten etwas abgerundet und gebogen, so dass die von zwei Flächen gebildete Kante nicht eine gerade, sondern eine krumme Linie ist, so spalten und schneiden sie das Glas, wenn man den Diamanten so gegen die Fläche drückt, dass beide Flächen desselben gleich gegen die Glasplatte geneigt sind. Solche Diamanten sind allein zum Glasschneiden brauchbar, sie wirken wie ein Beil keilartig.

Der Diamant ist krystallisirter α Kohlenstoff, eine eigenthümliche allotropische Modification dieses Elements (s. Bd. IV, S. 519). Newton schloss aus seinem Lichtbrechungsvermögen, dass der Diamant brennbar sei, was durch die Versuche der Florentiner Akademie (1694) über das Verhalten desselben im Focus grosser Brennspiegel bewiesen wurde. Lavoisier, Darcet und Davy zeigten, dass er reiner Kohlenstoff sei, was die Versuche von Dumas und Stas [3]), so wie von Erdmann und Marchand [4]), die nicht unbeträchtliche Mengen Diamant verbrannten, bestätigten.

Der Diamant enthält geringe Mengen fremder Substanzen eingeschlossen; Wöhler wie Brewster und Petzholdt bemerkten krystallinische Einmengungen; beim Verbrennen von Diamant bleibt auch etwas Rückstand (etwa 0,001) zurück; dieser besteht aus Kieselsäure mit wenig Eisen; er zeigt Splitter und Schüppchen, welche schon im Diamant bemerkt werden können; nach Petzholdt [5]) zeigte sich zuweilen eine ähnliche Form wie bei pflanzlichem Zellgewebe, welche letztere Angabe von Anderen nicht bestätigt ist.

---

[1]) Polyt. Centralbl. 1860, S. 472, aus der Nationalzeitung. — [2]) Technolog. 1860 Août, p. 602; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLX, S. 314. — [3]) Compt. rend. T. XI, p. 991. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 159. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 475; Bd. XXV, S. 474.

Der Diamant zeigt alle wesentlichen chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffs, er ist weder schmelzbar noch flüchtig. Zwischen den Polen einer hinreichend starken galvanischen Batterie erhitzt, verwandelt der Diamant sich in eine schwarze kohksähnliche bröcklige Masse (Jacquelain[1]) oder in Graphit (Despretz[2]); er verbrennt im Sauerstoff aber erst bei Glühhitze, dann aber unter sehr intensiver Lichtentwickelung zu Kohlensäure; nach Petzholdt verbrennen kleine Diamanten leicht vor dem Löthrohr; Diamantpulver selbst in der Hitze einer Spirituslampe. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf über 200° C. erhitzt, oxydirt er sich zu Kohlensäure (Rodgers[3]). Gassiot[4]) bemerkte, dass er zwischen den Polen einer starken Batterie erhitzt zu dem 8- bis 10fachen Volumen aufschwoll und weiss und glasartig ward.

Es liegt nun die Frage sehr nahe, wie der Diamant sich gebildet habe. Man glaubte früher, dass der Kohlenstoff durch Schmelzung als Diamant krystallisirt sei; Parrot nimmt auch einen vulcanischen Ursprung an, weil er in einem Diamant vom Ural noch schwarze Masse wie Kohle bemerkte. Das Verhalten des Diamants in der Hitze spricht gegen die Richtigkeit dieser Ansicht, und alle Versuche, Kohle durch Erhitzen in Diamant umzuwandeln, sind ohne Resultat geblieben. Hare hatte beim Erhitzen von Holzkohle mittelst des Deflagrators, Sillimann durch Erhitzen von Graphit kleine harte Kügelchen bekommen, die sie für Diamanten hielten; bei näherer Untersuchung fand man, dass es geschmolzene Aschenbestandtheile seien. Cagniard de Latour's Diamanten zeigten sich als Silicate. Das Verhalten des Kohlenstoffs beim Erhitzen, seine Feuerbeständigkeit bei Abschluss, und seine Brennbarkeit bei Zutritt von Luft, so wie die Art der in den Diamanten enthaltenen Einschlüsse machen es wahrscheinlich, dass der Diamant bei gewöhnlicher Temperatur entstanden und vielleicht vegetabilischen Ursprungs sei. Jameson[5]) nahm an, er könne das Secret eines vorweltlichen Baumes sein. Da bei der Fäulniss die organischen Substanzen mehr und mehr Sauerstoff und Wasserstoff verlieren, und dagegen immer reicher an Kohlenstoff werden (Braunkohlen, Steinkohlen, Anthracit), so kann wohl bei fortgesetzter derartiger Zersetzung reiner Kohlenstoff zurückbleiben, und unter Umständen als Diamant (Liebig[6]).

Brewster[7]) fand, dass manche Diamanten vielleicht aus ungleich dicken Schichten bestehen, vielleicht auch Luftbläschen enthalten; sie gaben doppelte Bilder und zeigten parallele Striche, und im polarisirten Licht farbige Streifen; er schliesst daraus, dass der Diamant vegetabilischen Ursprungs und im Anfang weich gewesen sei.

Favre[8]) glaubt, dass der Diamant wie andere mit ihm vorkommende Mineralien durch Zersetzung seiner Chlorverbindung entstanden sei.

Dass es nicht an Versuchen gefehlt hat, Diamante künstlich darzustellen, ist begreiflich; nicht selten hat man behauptet, dass es gelungen sei; wiederholt sind sogar angeblich auf künstlichem Wege dargestellte Diamante als echte erkannt. Gannal wollte Diamanten durch Zersetzung

---

[1]) Compt. rend. T. XXIV, p. 1050. — [2]) Ibid. T. XXX, p. 367. — [3]) Sillim. Americ. Journ. [2.] T. VI, p. 110. — [4]) Chem. Gaz. 1850, p. 338. — [5]) Mem. of the Wern. Soc. Edinb. 1822, Vol. VII, p. 556. — [6]) Agriculturchem. 1840, S. 285. — [7]) Pogg. Annal. Bd. VII, S. 484; Bd. XXXVI, S. 563. — [8]) Annal. des sc. phys. et nat. Genève, T. XXXI, p. 136.

von Schwefelkohlenstoff mit Phosphor erhalten haben. In neuester Zeit hat Despretz angegeben, dass er durch längere Einwirkung eines Inductionsstroms auf Zuckerkohle im Vacuum mikroskopische Octaëder von der Härte wie Diamantenpulver erhalten habe; auch bei sechsmonatlicher Einwirkung eines elektrischen Stroms auf Chlorkohlenstoff (welcher? ist nicht angegeben) sollen sich warzenförmige Körper, einige glänzende Flächen zeigend, nahe so hart wie die vorigen, gebildet haben.

Die Darstellung von künstlichem Diamant, wenn er gross und wohlfeil erhalten werden kann, wäre in technischer Beziehung von grosser Wichtigkeit, da seine Härte eine vielfache Verwendung bringen müsste, indem bei seiner Härte die Abnutzung gering sein würde.

Als Bristoler, bömische, sächsiche, irländische, rheinische Diamanten, werden bisweilen geschliffene Bergkrystalle bezeichnet. *K. — Fe.*

Diamantbord s. Diamant.

Diamantspath s. Corund.

Diana nannten die älteren Chemiker und Alchemisten das Silber, und gaben ihm auch das Zeichen ☽; daher bezeichneten sie als:

Dianenbaum, *Arbor Dianae*, dendritisch gefälltes metallisches Silber, namentlich das aus salpetersaurem Silber durch Quecksilber dendritisch abgeschiedene Amalgam.

Dianit nannte F. v. Kobell[1]) Tantalit von Tammela in Finnland, mit dem specif. Gewicht = 5,5 und schwarzgrauem Strichpulver, in welchem er eine neue Säure, die Diansäure, gefunden zu haben angab. Diese neue Säure fand er noch in einigen anderen Mineralen, so im Samarskit vom Ilmengebirge, im Euxenit von Alva bei Arendal, im Aeschynit vom Ilmengebirge, im Pantalit aus Grönland, im Pyrochlor des Ilmengebirges und im braunen Wöhlerit. Auch Nordenskiold[2]) hält die in dem Euxenit von Askeroe enthaltene Metallsäure für verschieden von den Niobsäuren. *K.*

Diansäure nennt v. Kobell[3]) ein Oxyd, welches er in dem Tantalit von Tammela (Dianit s. d. vorstehenden Art.), in dem Euxenit, Aeschynit und Samarskit gefunden zu haben glaubt. Dieses Oxyd ist der Tantalsäure und Unterniobsäure sehr ähnlich. H. Rose hält es für möglich, dass eine geringe Beimengung von Wolframsäure allein die Ursache der Verschiedenheit sei. Nach v. Kobell unterscheidet sich diese Säure von der Tantalsäure dadurch, dass sie aus der Kaliverbindung abgeschieden, in gewissen Verhältnissen mit Stanniol und Salzsäure zusammengebracht, eine dunkelblaue Flüssigkeit giebt, die mit etwas Wasser versetzt, eine klare sapphirblaue Lösung giebt. Hierdurch, so wie durch die Löslichkeit des mit Wasser gekochten Oxyds in wenig Wasser unterscheidet sich die Diansäure nach Kobell von Tantalsäure und Unterniobsäure. H. Rose, Deville und Damour halten die Diansäure nicht für eigenthümlich und verschieden von den Säuren des Niobiums. *Fe.*

---

[1]) Münch. Akad. d. Wiss. II. Cl. 1860, 10. März. — [2]) Jahresber. 1860, S. 780. — [3]) Bulletins der königl. Bayer. Akad. d. Wissensch. 10. März 1860; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S 337; Bd. CXIX, S. 283.

Diaphanit, syn. Diphanit.

Diaphorit, mit Quarz gemengter Rhodonit oder Mangankiesel.

Diaspor, blättriger Hydrargillit, eutomer Disthenspath, *Alumine hydraté*, $Al_2O_3 . HO$, nach mehreren Analysen [1]). Der Diaspor, isomorph mit Pyrrhosiderit, krystallisirt orthorhombisch, am schönsten der aus dem Dolomit von Campo longo im Canton Tessin in der Schweiz, prismatische bis tafelartige Krystalle bildend, an denen das Prisma $\infty P = 130^0$ und die Längsflächen, nach denen derselbe vollkommen spaltbar ist, an den Enden Pyramiden und Domen vorkommen, bildet auch blättrige, schalige, stenglige bis fasrige Aggregate, ist farblos, gelblich, grünlich oder bläulich gefärbt, durchsichtig bis durchscheinend, glasglänzend auf den Krystall-, perlmutterglänzend auf den vollkommenen Spaltungsflächen, spröde, hat die Härte = 6,0 und das specif. Gewicht = 3,3 bis 3,46. Im Glaskolben erhitzt, giebt er Wasser, ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, wird mit Kobaltsolution befeuchtet blau und von Säuren nur nach dem Glühen angegriffen.
K.

Diastase [2]), Diastas (von διάστασις, Trennung, Spaltung), nannten Payen und Persoz eine, nach ihnen, in der gekeimten Gerste (Malz) enthaltene Substanz, welche sich durch die Fähigkeit auszeichnet, grosse Mengen Stärkmehl durch Ueberführung in Dextrin und Glucose löslich zu machen. Die Diastase (oder das Diastas) ist noch nicht rein dargestellt; der Darstellungsweise nach ist das so bezeichnete Product ein Gemenge mehrerer Stoffe, welche durch Umbildung des Klebers entstehen und Stickstoff enthalten. Diastase findet sich in den gekeimten Getreidekörnern, namentlich in der Gerste (Malz), auch im Hafer, Weizen u. s. w.; sie findet sich ferner in den Knospen von *Aylanthus glandulosa*, auch in den Knollen (nicht in den Würzelchen und Keimen) der Kartoffeln findet sie sich, aber auch erst nach dem Keimen; sie hat hier die Aufgabe, das Stärkmehl löslich zu machen. Diastase lässt sich am besten aus gekeimter Gerste absondern, das Malz enthält um so mehr davon, wenn das Keimen regelmässig vor sich ging, und das Federchen (*plumula*) etwa die Länge des Gerstenkorns erreichte; doch enthält gewöhnlich gutes Malz nicht mehr als 0,002 bis 0,003 Proc. Um Diastase darzustellen, wird frisches Malz mit seinem gleichen Gewicht Wasser zerrieben, einige Augenblicke bei 25^0 bis 30^0 C. digerirt, dann ausgepresst, nach Zusatz von wenig Alkohol

---

1) des von Kassoibrod am Ural nach Hess, Pogg. Annal. Bd. XVIII, S. 255, desselben und des von Broddbo bei Fahlun in Schweden nach Dufrénoy, Annal. des min. [3.] T. X, p. 577, u. Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVI, p. 324, des von Schemnitz in Ungarn nach A. Löwe, Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 307, des von Gumuch-Dagh bei Ephesus in Kleinasien und des von der Insel Naxos nach L. Smith, Sillim. Amer. Journ. T. XII, p. 215, des aus Bahia in Brasilien nach A. Damour, Instit. Bd. XXI, S. 78. Vergl. auch: Kokscharow, Mater. zur Mineral. Russl. Bd. III, S. 169; Jahresber. 1860, S. 753; und Kenngott, Uebers. mineral. Forsch. 1859, S. 64.

2) Literatur: Payen et Persoz, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIII, p. 73; T. LVI, p. 337, T. LX, p. 441; T. LXI, p. 351; Journ. f. prakt. Chem. Bd. IV, S. 288. — Guerin-Varry, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVII, p. 108; T. LX, p. 32; T. LXI, p. 222. — Bouchardat, Ibidem. [3.] T. XIV, p. 61.

filtrirt, worauf durch Zusatz von überschüssigem starken Alkohol unreine Diastase (Dextrin, Zucker u. s. w. enthaltend) gefällt wird, welche durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Behandeln mit Thierkohle und Fällen mit Alkohol möglichst gereinigt wird. Der Auszug des Malzes kann zuerst auch, um Albumin abzuscheiden, auf 70° bis 75° C. erhitzt, und das Filtrat dann mit Alkohol gefällt werden.

Der so erhaltene, als Diastase bezeichnete Niederschlag, bei gelinder Wärme getrocknet, ist eine weisse amorphe Masse, unlöslich in starkem Alkohol, aber löslich in Wasser und in Branntwein; die wässerige Lösung ist neutral, sie wird nicht von Bleiessig gefällt. Die Diastase ist charakterisirt durch die fermentartige Wirkung auf Stärkmehl, 1 Thl. der ersteren soll 2000 Stärke bei Gegenwart von Wasser in Dextrin und 1000 Thle. in Glucose überführen; diese Wirkung findet am leichtesten bei einer Temperatur von 60° bis 75° C. statt; durch Erhitzen der Lösung auf 100° C. verliert die Diastase ihre Wirkung bleibend. Die Diastase verliert im trockenen Zustande beim längeren Aufbewahren, in Lösung sehr schnell ihre Wirkung auf Stärke und Dextrin.

Viele Körper hindern die Einwirkung der Diastase auf Stärkmehl, einige heben diese Einwirkung ganz auf, wie die stärkeren Mineralsäuren und einzelne organische Säuren (Citronsäure, Weinsäure, Oxalsäure), Brom und Chlor, die kaustischen Alkalien und Erdalkalien, Chlorgold, schwefelsaures Eisenoxyd u. a. Manche Körper verlangsamen die Wirkung der Diastase, oder die Umwandlung der Stärke tritt erst nach längerer Zeit ein; so wirken arsenige Säure, Ameisensäure, Ammoniak und die kohlensauren Alkalien, besonders die Bicarbonate, Alaun, Bleiessig, die Salze von Kupfer und Quecksilber, Tannin u. a. Manche Substanzen zeigen nur eine schwache, oder keine hindernde Wirkung, so Essigsäure, Blausäure, Jod, die Alkaloïde, Kochsalz, Bleizucker, Alkohol, Aether, Kreosot, Terpentinöl und andere flüchtige Oele u. s. w. (Bouchardat).

Die Diastase wirkt nicht auf Rohrzucker, arabisches Gummi, dichte Holzfaser, Eiweiss und ähnliche Stoffe.

Die Diastase, welche in dem Auszug von gekeimter Gerste enthalten ist, kommt überall in Anwendung, wo man durch diesen Auszug Stärkmehl in Dextrin oder Zucker überführt, so bei der Dextrinfabrikation, bei der Bierbrauerei und bei der Fabrikation von Spiritus aus stärkmehlhaltenden Substanzen. Man hat den Malzauszug auch benutzt, um Stärkmehl-Appretur zu lösen, oder um bei analytischen Untersuchungen Stärkmehl zu entfernen ohne Anwendung von Säuren. *Fe.*

Diastase, thierische. Unter dieser Bezeichnung oder als *Diastase salivaire* wurde von Mialhe eine Substanz beschrieben, die das wirksame Speichelferment sein sollte. Er erhielt sie durch Fällen des Speichels mit dem 5- bis 6fachen Volumen Alkohol in Gestalt weisser Flocken. Dieser Körper besitzt aber ebenso wenig das Vermögen, Stärke in Zucker zu verwandeln, wie die nach anderen Methoden dargestellten Ptyaline (vergl. d. Art. Speichel). *G.-B.*

Diastatit, diastatischer Amphibol, von A. Breithaupt[1]) als Species aufgestellt, mit Titanit und Magneteisenerz zu Nordmarken

---

[1]) Dessen Handb. d. Min. Bd. III, S. 545.

in Wermeland in Schweden vorgekommen, aber nicht analysirt, von schwarzer Farbe, soll sich durch Winkeldifferenzen vom Amphibol unterscheiden. *K.*

Diaterebinsäure s. unter Terebinsäure.

Diatherman (Wärme durchlassend) und Diathermanität (Wärmedurchlassungs-Vermögen). Diese Worte bezeichnen in Beziehung auf die Wärmestrahlen ganz dasselbe, was durchsichtig (diaphan) und Durchsichtigkeit in Beziehung auf die Lichtstrahlen ausdrückt. Sie sind erst vor wenigen Jahren von Melloni in der Sprache der Wissenschaft eingeführt worden, nachdem er gezeigt hatte, dass man aus dem Grade der Durchsichtigkeit eines Körpers auf sein Vermögen, die Wärme durchzulassen, keinen sichern Schluss ziehen könne; dass z. B. das Steinsalz bei gleicher Durchsichtigkeit eine weit grössere Diathermanität, das Wasser dagegen eine weit geringere Diathermanität als das Glas besitze; dass klares Wasser zwischen grünen Glasplatten eingeschlossen, obschon es das Licht in reichlicher Menge durchlässt, doch für die Wärmestrahlen völlig undurchdringlich oder atherman sei; während dagegen das schwarze, ganz undurchsichtige Glas die Wärmestrahlen einer Lichtflamme eben so gut durchlässt, wie ein klarer Gypsspath von gleicher Dicke, und sogar besser als der klarste und farbloseste Alaun (s. unter Wärme). *(B.) Hz.*

Diathermansie. Ein Ausdruck, von Melloni empfohlen, bezeichnet eine Eigenschaft der Körper, die mit Rücksicht auf Wärme dasselbe ist, was Farbe hinsichtlich des Lichtes. Man hat nämlich gefunden, dass es sehr verschiedene Arten von Wärmestrahlen giebt, deren Verhalten mit dem der verschiedenartigen Lichtstrahlen eine grosse Aehnlichkeit hat. Die Körper besitzen nun die Fähigkeit, je nach der Diathermansie ihrer Oberflächen gewisse Sorten der Wärmestrahlen vorzugsweise zu reflectiren, andere Sorten vorzugsweise zu absorbiren, oder, wenn es zugleich diathermane Körper sind, gewisse Sorten vorzugsweise durchzulassen; gleich wie z. B. eine rothe Fläche vorzugsweise das rothe Licht reflectirt, aber grünes absorbirt, oder wie rothes durchsichtiges Glas vorzugsweise das rothe Licht durchlässt, dagegen anders gefärbte Lichtstrahlen zurückhält. Vom Steinsalz werden alle Arten Wärmestrahlen gleich gut durchgelassen, und von den meisten geglätteten Metallflächen werden sie sämmtlich gut reflectirt; das Steinsalz und die Metalle haben daher keine Diathermansie. Im Allgemeinen kann man übrigens aus der Farbe eines Körpers eben so wenig auf seine Diathermansie, als aus dem Grade seiner Durchsichtigkeit auf seine Diathermanität schliessen. *(B.) Hz.*

Dichroismus (von δύο, zwei, und χρόα, Farbe), Zweifarbigkeit, eine Eigenschaft mehrerer doppeltbrechender Krystalle, beim Hindurchsehen in verschiedenen Richtungen eine verschiedene Farbe zu zeigen. Siehe Farbe, die natürlichen Farben der Krystalle. *Hz.*

Dichroit, Jolith, Peliom, Steinheilit, Cordierit, harter Fahlunit, prismatischer Quarz, Wassersapphir, Luchssapphir, spanischer Lazulith, $3\,MgO\,.\,2\,SiO_3 + 3\,(Al_2O_3\,.\,SiO_3)$

nach zahlreichen Analysen [1]) mit wenig Eisen und Mangan. Derselbe krystallisirt orthorhombisch und ist bisweilen scheinbar hexagonal, durch die Combination des Prisma $\infty P = 119^0\ 10'$ mit den Längsflächen, woran ausser den Basisflächen noch andere Gestalten vorkommen, oft undeutlich, Krystallkörner bildend, auch derb mit körniger und schaliger Absonderung, eingesprengt und geschiebeartig vorkommend, ziemlich deutlich spaltbar parallel den Längsflächen, mit muschligem unebenen und splittrigem Bruche. Er ist bläulich weiss bis blau, schwärzlich bis grau, gelb, braun, seltener farblos, hat bisweilen ausgezeichneten Di- (Trichroismus), ist glasartig, im Bruche wachsartig glänzend, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, spröde, hat die Härte = 7,0 bis 7,5, das specif. Gewicht = 2,6 bis 2,7. Er wurde früher wegen seines Vorkommens mit Quarz verwechselt, ist aber vor dem Löthrohre an den Kanten schwierig schmelzbar, verschmilzt mit Borax und Phosphorsalz langsam und ist in Säuren etwas löslich. Er bildet oft Pseudomorphosen, als welche der Aspasiolith, Fahlunit, Weissit, Bonsdorffit, Pinit, Oosit, Gigantolith, Chlorophyllit, Esmarkit, Praseolith u. a. angesehen werden. Bisweilen wird er, namentlich die ceylanischen und brasilianischen Geschiebe, als Edelstein geschliffen. *K.*

Dichroite, wasserhaltige, werden zum Theil die bei dem Dichroit angeführten Wasser haltenden Pseudomorphosen genannt. *K.*

Dichtigkeit oder Dichte (*Densitas*) eines Körpers ist die Masse desselben in der Volumeneinheit. Ist m die durch die Wage zu bestimmende Masse eines Körpers und V sein Volumen, so ist seine Dichte $= \frac{m}{V}$. Das Verhältniss der Dichte eines starren oder tropfbarflüssigen Körpers zur Dichte des Wassers nennt man das specifische Gewicht des Körpers, wobei man gewöhnlich die Dichte des Wassers bei seiner grössten Dichte nimmt.

Ist das Volumen des Körpers in Cubikcentimetern bestimmt, seine Masse in Grammen, so ist der Ausdruck $\frac{m}{V}$ zugleich die Dichte und das specif. Gewicht des Körpers, weil in diesen Massen die Dichte des Wassers von 4^0 C. gleich 1 ist.

Die Dichte eines starren oder flüssigen Körpers bestimmt man aus dem specifischen Gewichte des Körpers s und der Masse der Volumeinheit Wasser. Ist die Volumeinheit der Cubikmeter und das Kilogramm die Masseneinheit, so ist $s\ .\ 1000$ die Dichte des Körpers.

Bei den Gasen und Dämpfen versteht man unter Dichte gewöhnlich das Verhältniss der Masse eines Volumens Dampf zur Masse eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft, diese unter gleichem Drucke

---

[1]) Des von Simiutak in Grönland, von Bodenmais in Bayern, von Orrijerfvi in Finnland, von Fahlun in Schweden nach Stromeyer dessen Untersuch. S. 329 bis 355, des von Orrijerfvi in Finnland nach Bonsdorff, Schweigg. Journ. Bd. XXXIV, S. 369, desselben und des aus Connecticut nach Thomson, dessen Outl. of Min. T. I, p. 278, des von Orrijerfvi in Finnland, von Finspang in Ostgothland, von Brunhult in Södermanland nach Schütz, Pogg. Annal. Bd. LIV, S. 565, des von Krageröe in Norwegen nach Th. Scheerer, ebendas. Bd. LXVIII, S. 319, des von Haddam in Connecticut und von Unity in New-Hampshire in Nordamerica nach Jackson, Annal. des min. T. VIII, p. 649.

und bei gleicher Temperatur wie der Dampf genommen, das specif. Gewicht des Dampfes bezieht sich auf Luft von gleicher Pressung und Temperatur.

Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts siehe die Artikel Aräometer, Gewicht specifisches, und Dampf. *Hz.*

Dictamnus albus. Von dieser Pflanze, der einzigen nicht exotischen Species der Diosmeen, war früher die Wurzel im Gebrauch, sie ist harzig, bitter aromatisch, und soll als Vermifugum wirken. Die Wurzelrinde soll besonders wirksam sein (Herberger).

Nach einer Beobachtung von Linné's Tochter sollen sich die Blüthen dieser Pflanze bei Annäherung einer Lichtflamme entzünden, ohne die Blätter zu versengen; nach Hahn [1]) zeigt sich die Entzündbarkeit nur zu einer gewissen Periode der Blüthezeit, und zwar nicht im Anfang derselben, sondern mehr beim Abblühen, aber ehe die Blumen verwelkt sind. *Fe.*

Didrimit, Didymit, der letztere Name nach Schafhäutl [2]) der richtige, mit 40,69 Proc. Kieselsäure, 18,15 Thonerde, 22,74 Kalk und Kohlensäure, 11,16 Kali, 1,2 Natron, 5,25 Eisenoxyd, 0,60 Wasser, aus dem Zillerthale in Tyrol, im Aussehen mikrokrystallischem Talk gleichend, mit dem specif. Gewicht = 2,75. *K.*

Didym, Didymium [3]). Ein Metall, von Mosander (1841) als neu erkannt, welches nie frei vorkommt, dessen Verbindungen bis jetzt nur selten, und nur in Begleitung von Cer- und Lanthanverbindungen gefunden sind; es findet sich in unreinem Ceroxyd immer neben Lanthanoxyd, und lässt sich von diesem nur schwierig trennen, daher sein Name (von δίδυμος, Zwilling).

Das Atomgewicht des Didyms ist, nach Marignac, = 48. Seine Verbindungen sind nach Mosander von Watts, namentlich von Marignac untersucht. Das metallische Didym ward von Marignac durch Erhitzen von Chlordidym mit Kalium in einer Porcellanröhre dargestellt, aber nur unrein erhalten, sowohl als pulverförmige graue Masse wie in geschmolzenen stahlgrauen Kügelchen. Das pulverförmige Metall zersetzt das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff, das geschmolzene Metall entwickelt keinen Wasserstoff, doch oxydirt es sich beim Liegen in Wasser. Das pulverförmige Metall verbrennt vor dem Löthrohr unter Funkensprühen, das geschmolzene oxydirt sich ohne Feuererscheinung.

Die Didymverbindungen sind noch immer sehr unvollständig bekannt, da es an Material zur Untersuchung fehlt. Das Didym bildet mit Sauerstoff ein basisches Oxyd, Di O, und ein Hyperoxyd (s. d. Art.); es verbindet sich mit Chlor und Schwefel und wahrscheinlich auch mit den anderen Metalloiden. *Fe.*

---

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. CV, S. 43. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 136; Annal. d. Chem. u. Pharm. 1843, S. 330.

[3]) Mosander, Pogg. Annal. Bd. LVI, S. 504. — Watts, Chem. Soc. Qu. Journ. T. II, p. 131. — Marignac, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 306; Bd. LXXXVIII, S. 232; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVIII, 406; Bd. LIX, S. 380; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 209; T. XXXVIII, p. 148; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1849, S. 263; 1853, S. 340; 1859. S. 138; Annal. des mines [5.] T. XV, p. 272.

Didymchlorid, Didymchlorür: DiGl. Wasserhaltig, DiGl + 4HO, nach Marignac. Die letztere Verbindung krystallisirt aus der Lösung von Didymoxyd in Salzsäure in rosenrothen monoklinometrischen Krystallen, die zerfliesslich sind und sich in Wasser wie in Alkohol leicht lösen.

Beim Verdampfen der wässerigen Lösung von Chlordidym geht Salzsäure fort und es bildet sich dann immer Oxychlorid; selbst das in einem Strom von Chlorwasserstoff geschmolzene Chlorid so wie der beim Glühen eines Gemenges von Chlordidym und Salmiak bleibende Rückstand enthält Oxychlorid beigemengt. Wird die wässerige Lösung des Chlorids zur Trockne verdampft, so bleibt beim Auflösen in Wasser Didymoxychlorid, DiGl . 2DiO + 3HO, als weisser krystallinischer Rückstand; es ist unlöslich in Wasser, verliert beim Glühen an der Luft, wie es scheint, kein Chlor, und wird nicht braun (Marignac).

Beim Glühen von Didymchlorid mit Kalium bildet sich neben Chlorkalium ein metallisches graues Pulver (metallisches Didym) und ein graulich weisses in Wasser unlösliches krystallinisches Pulver, welches wahrscheinlich Didymoxychlorid ist.

Didymchlorid giebt mit Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung, DiGl . 3HgGl + 8HO, die blass rosenrothe Krystalle bildet (Marignac). *Fe.*

Didymhyperoxyd. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. Es bildet sich beim schwachen Glühen von kohlensaurem, oxalsaurem oder salpetersaurem Didymoxyd, wird aber hier nur gemengt mit reinem Oxyd erhalten. Das Gemenge beider ist ein rothbraunes Pulver. Es verwandelt sich im Wasser allmälig in Oxydhydrat, an der Luft zieht es Kohlensäure an (unter Verlust von Sauerstoff?); in verdünnten Sauerstoffsäuren löst es sich unter Entwickelung von Sauerstoff, in Salzsäure unter Entwickelung von Chlor, beim Glühen für sich zerfällt es und giebt Oxyd und Sauerstoff (Marignac). *Fe.*

Didymoxyd, DiO. Das Didymoxyd wird durch starkes Glühen von kohlensaurem, salpetersaurem oder oxalsaurem Didymoxyd dargestellt oder aus dem Didymoxydhydrat. Es ist, nach Mosander, braun, nach Marignac, wenn hinreichend geglüht, rein weiss, und nur bei einem Gehalt an Hyperoxyd braun. Das wasserfreie Oxyd verwandelt sich in heissem Wasser allmälig in Hydrat; dies wird auch durch Fällen der gelösten Salze und des Chlordidyms als eine blass rosenrothe gallertartige der Thonerde ähnliche Masse erhalten, welche bei 100°C. getrocknet eine graulich rothe Masse, DiO . HO, ist. Das Didymoxyd ist eine starke Base (s. Didymoxydsalze) (Marignac). *Fe.*

Didymoxydsalze. Das Didymoxyd ist eine starke Base, doch schwächer als Lanthanoxyd; sie zieht Kohlensäure aus der Luft an; das reine Oxyd wie das Oxydhydrat lösen sich in concentrirten wie in verdünnten Säuren, und zersetzen beim Kochen die Ammoniaksalze unter Ammoniakentwickelung.

Die Didymsalze werden aus dem Cerit neben Cer- und Lanthansalzen erhalten und sind dann von diesen zu trennen, zunächst von Cersalzen (s. Bd. II, 2, S. 901), dann von den Lanthansalzen (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 772), sie werden am besten durch Krystallisiren der schwefel-

sauren Salze getrennt, wo das schwefelsaure Lanthanoxyd zuerst krystallisirt. Oder das Salzgemenge wird bei niedriger Temperatur in Wasser gelöst, und die bei etwa 5° bis 6° C. gesättigte Lösung auf 30° C. erwärmt, wo schwefelsaures Lanthanoxyd sich niederschlägt, während beim langsamen Verdunsten des Filtrats sich das Didymsalz krystallisirt abscheidet, theils reiner in grösseren rhomboëdrischen rosenfarbenen Krystallen, theils Lanthan haltend in violettblauen Nadeln. Die letzteren Krystalle wieder aufgelöst und angesäuert geben beim langsameren Verdunsten reines Didymsalz (Mosander und Watts).

Marignac fällt die Auflösung der gemengten Oxyde in ziemlich viel überschüssiger Salpetersäure portionenweise mit Oxalsäure; die ersten Niederschläge enthalten dann mehr Didym, und aus diesen lässt es sich nun durch Krystallisation der schwefelsauren Salze am besten trennen.

Die Didymoxydsalze sind gefärbt, theils fleischfarben oder rosenroth, theils violett; viele Salze sind in Wasser löslich, namentlich das salpetersaure Salz und das Chlordidym; das schwefelsaure Salz ist leichter in kaltem als in heissem Wasser löslich. Die Lösungen sind meist roth oder violett; das kohlensaure, phosphorsaure, das arsensaure und oxalsaure Salz sind in Wasser wenig löslich.

Aus den Didymoxydsalzen fällt Kali und Natron dem Thonerdehydrat ähnliches gallertartiges aber blassrosenrothes Didymoxydhydrat; Ammoniak fällt basisches Salz; einfach- oder doppelt-kohlensaures Alkali fällt rosenrothes neutrales kohlensaures Salz, das im überschüssigen Fällungsmittel sich nicht löst. Schwefelammonium bewirkt, aber nur wenn ein grosser Ueberschuss angewendet und erwärmt wird, die Abscheidung von rothem basischen Salz unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Kohlensaurer Baryt fällt auch in der Kälte das Didymoxyd nur allmälig aber vollständig. Schwefelsaures Kali bildet in concentrirten Didymlösungen sogleich, in verdünnten Lösungen nach einiger Zeit krystallinische hell rosenrothe Niederschläge, die sich wenig in reinem Wasser, noch weniger bei Gegenwart von schwefelsaurem Kali lösen.

Freie Oxalsäure fällt die neutralen Didymsalze fast vollständig, oxalsaures Ammoniak fällt sie vollständig, der Niederschlag ist blassröthlich krystallinisch. Phosphorsäure und Arsensäure fällen die Didymsalze beim Kochen, die Niederschläge sind in Säuren wenig löslich.

Nach Gladstone[1]) sind die Didymsalze sehr leicht durch die Spectralanalyse zu erkennen; wenn man nämlich durch diese Salzlösungen einen Lichtstrahl fallen lässt, und diesen durch ein Prisma zerlegt, so werden durch die rothe salpetersaure Lösung, nicht aber durch die Lösungen von Sulfat oder Chlorid, die violetten Strahlen völlig absorbirt. Es zeigen aber diese drei Lösungen eine andere charakteristische Erscheinung; es zeigen sich nämlich im Spectrum zwei schwarze Linien, zwischen denen ein sehr heller Theil des Spectrums sich befindet, von denen die eine im Gelb unmittelbar hinter der Frauenhofer'schen D, die andere zwischen E und b liegt. Mittelst dieser Erscheinung lässt sich das Didymsalz noch in einer $1/2$ Zoll dicken Schichte Lösung erkennen, welche 0,001 Didymsalz enthält.

Vor dem Löthrohr wird Borax oder Phosphorsalz durch Didym-

---

[1]) Chem. Soc. Qu. Journ. Vol. X, p. 319; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 380.

oxyd roth gefärbt (in ähnlicher Weise wie durch eine Spur Manganoxyd). Soda wird nicht gefärbt (Marignac). *Fe.*

Didymoxysulfuret, Didymoxysulfür, DiS . 2DiO, (Marignac). Das Oxysulfür des Didyms bildet sich beim Glühen von Didymoxyd mit überschüssigem kohlensauren Natron und Schwefel, und bleibt beim Auswaschen der Masse mit Wasser als ein graulich weisser Rückstand, der nach dem Trocknen im Vacuum beim Glühen in Wasserstoffgas nicht an Gewicht verliert, beim Uebergiessen mit Säuren aber eine schwache Schwefelwasserstoffgasentwickelung zeigt. *Fe.*

Didymsulfuret, Didymsulfür, DiS. Von Marignac dargestellt. Bildet sich, nach ihm, beim Glühen von Didymoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas, das mit Schwefelkohlenstoff gesättigt war. Das so erhaltene Sulfuret ist ein hell bräunlich grünes Pulver, es löst sich nicht in Wasser, riecht, mit Wasser befeuchtet, nach Schwefelwasserstoff, verdünnte Säuren zersetzen es unter Schwefelwasserstoffentwickelung; an der Luft erhitzt, verglimmt es zu einem Gemenge von Oxyd mit basisch-schwefelsaurem Salz (Marignac).

Didymsuperoxyd s. Didymhyperoxyd.

Diesbacher Blau wird das Berlinerblau nach dem Entdecker genannt (s. Bd. II, 1, S. 966).

Differential-Densiskop nennt Zantedeschi[1]) ein Instrument, mittelst welchem er die relativen Aenderungen der Dichtigkeit verschiedener Flüssigkeiten bei Compression der letzteren wahrnehmen will.

Differentialthermometer, eigentlich Differenzthermometer, da darunter ein Instrument verstanden wird, welches Temperaturdifferenzen misst, ohne dass diese gerade sehr klein oder differentiell zu sein brauchen. Das Differential-Thermometer ist vor einigen Decennien und besonders durch Leslie und Rumford zu Ansehen gelangt, und man schrieb ihnen lange die Erfindung desselben zu, bis Brewster nachwies, dass Joh. Christ. Sturm im 17ten Jahrhunderte sich schon eines ähnlichen Instrumentes bediente. Gegenwärtig wird es zu eigentlichen Messungen nicht mehr angewandt. Das gewöhnlich so benannte Instrument besteht aus einer Uförmigen Glasröhre, an deren aufrechtstehenden Schenkeln am Ende Glaskugeln angeschmolzen sind. Die beiden Glaskugeln enthalten Luft, die Röhre dagegen eine Flüssigkeit, gewöhnlich Weingeist. So lange beide Kugeln gleiche Temperatur behalten oder in gleichem Maasse ihre Temperatur verändern, bleibt die Flüssigkeit in Ruhe; so wie aber die eine Kugel stärker als die andere erwärmt wird, setzt sich die Flüssigkeit in Bewegung und wandert der minder oder gar nicht erwärmten Luft zu. Die Graduirung des Instrumentes hat ihre grosse Schwierigkeit, wenn verlangt wird, dass damit Temperaturdifferenzen gemessen werden sollen. In der Regel macht man aber diese Ansprüche nicht, und begnügt sich, dasselbe nur als Thermoskop zu gebrauchen, als welches es auch in manchen Fällen gute Dienste leistet. *Hz.*

---

[1]) Ber. d. Wien. Akad. Bd. XIX, S. 237.

Diffusion nennt man (nach Graham) das gegenseitige Durchdringen zweier tropfbarer oder gasförmiger Flüssigkeiten, welche sich nicht chemisch verbinden; dieses Durchdringen findet sowohl bei unmittelbarer Berührung der Flüssigkeiten statt, als durch poröse Scheidewände hin, in welch letzterem Falle man der Erscheinung auch den Namen Endosmose und Exosmose (s. unten) giebt.

Diffusion der Gase. Dalton stellte den Satz auf, dass verschiedene Gase sich gleichförmig durcheinander mischen, so dass man jedes der Gase als den ganzen dargebotenen Raum erfüllend betrachten kann, und der Druck des Gemenges die Summe der Drücke der einzelnen Gase ist. Ist z. B. ein gegebenes Volumen mit trockener atmosphärischer Luft unter dem Drucke von einer Atmosphäre erfüllt, so ist der Druck des Stickstoffs in diesem Volumen 0,79 Atmosphäre, der des Sauerstoffs 0,21 Atmosphäre. Berthollet hat diesen Satz durch Versuche bestätigt, indem er zwei nahe gleich grosse Ballons (von 26 und 27 C. C.) je mit einem Gase füllte, durch einen Hahn verschloss, und nun beide Ballone durch eine 26 Centim. lange und 5^{mm} weite Röhre verband, das Ganze in eine verticale Stellung brachte, wobei das leichtere Gas oben war, und nun, nachdem noch die Temperatur sich ausgeglichen hatte, die Communicationshähne öffnete. Nach längerer Zeit zeigte sich dasselbe Gasgemenge in beiden Ballonen; bei Wasserstoff und atmosphärischer Luft, Wasserstoff und Kohlensäure schon nach 48 Stunden, bei atmosphärischer Luft und Kohlensäure enthielt noch nach 17 Tagen der untere Ballon etwas mehr Kohlensäure als der obere (50 und 42 Proc. des Volumens[1]).

Schon die Langsamkeit des Durchdringens zweier Gase zeigt, dass zwei übereinanderliegende Schichten verschiedener Gase keinen Druck auf einander ausüben, was noch deutlicher aus folgendem Versuche von Bunsen hervorgeht. Dieser füllte eine lange unten verschlossene Glasröhre in verticaler Stellung vom Boden aus zur Hälfte mit unterchloriger Säure oder einem anderen gefärbten Gase, so dass auf diesem eine farblose Luftsäule blieb. Wurde nun, ehe eine Vermischung der Gase erfolgt war, ein Theil der Luft ausgepumpt, so rückte die an der Farbe erkennbare Grenzfläche beider Gase mit dem zunehmenden Grade der Verdünnung aufwärts, wodurch sich der Druck in allen Schichten der Gassäule in gleicher Weise änderte[2]).

Vollständig lassen sich diese Erscheinungen nach der von Krömig und von Clausius aufgestellten Ansicht über die Natur der Gase erklären. Nach dieser bewegen sich die einzelnen Lufttheilchen, so weit sie der Einwirkung der anderen durch ihre Entfernung entzogen sind, geradlinig und gleichförmig fort, bis sie in der Nähe eines anderen gleichartigen oder ungleichartigen Lufttheilchens angekommen, von diesem aus ihrer Bahn abgelenkt werden. Dadurch ergiebt sich, dass nach und nach die Theilchen zweier verschiedener Gase sich vollständig durcheinandermengen müssen, dass dies aber sehr lange Zeit dauern kann. Der Druck des Gases wird nach dieser Ansicht durch den Stoss der gegen eine Fläche anprallenden Lufttheilchen hervorgebracht, und hängt von der Menge dieser Lufttheilchen und der lebendigen Kraft ab. Wird dieser Druck an einer Stelle der Gassäulen vermindert, so

---

[1]) Mém. d'Arcueil. T. II, p. 463; Pogg. Annal. Bd. XVII, S. 341.
[2]) Bunsen, gasometrische Methoden, Braunschweig 1857, S. 209.

muss sich diese Verminderung wie durch dies eine Gas, so durch das andere fortpflanzen.

Döbereiner beobachtete 1823 bei Wasserstoffgas, das er in einer gesprungenen Glasglocke über Wasser stehen liess, ein Entweichen des Gases durch den scheinbar für Luft nicht durchdringlichen Riss, begleitet von einem bedeutenden Steigen des inneren Wasserspiegels über den äusseren [1]). Magnus zeigte, dass nicht eine Wasserbildung Ursache der Gasverminderung sei, wie Döbereiner vermuthete, und dass auch Wasserdampf durch thierische Blase austrete [2]), was schon aus der von Sömmering entdeckten Entwässerung des Weingeistes bei der Aufbewahrung in mit thierischer Blase überbundenen Gefässen hervorgeht. Dieser beobachtete auch schon, dass sich zwar atmosphärische Luft, nicht aber Wasserstoffgas in Cautschuksäcken aufbewahren lasse [3]).

Thomas Graham [4]) brachte die Gase in graduirte Röhren, welche oben durch einen ganz trockenen Gypsstöpsel verschlossen, nach unten aber durch Wasser, Salzwasser oder Quecksilber abgesperrt waren. Die Gypsstöpsel hatten eine Dicke von 0,1 bis 0,6 Zoll, und waren aus einem recht steifen Gypsteige gebildet, der mit einem Holzcylinder fest eingestampft war, worauf er durch 24stündiges Liegen an trockener Luft oder bei 200° C. getrocknet wurde. Nasse Gypsstöpsel liessen keine Luft durch. In Bezug auf den Gehalt der Gase an Feuchtigkeit, auf Druck und Temperatur war die nöthige Rücksicht genommen.

Er beobachtete den Austausch verschiedener Gase gegen atmosphärische Luft, die ausserhalb der Röhre ein so gut wie unendlich grosses Volumen einnahm, und fand, dass nach beendeter Diffusion, für ein Volumen eingetretener Luft durch die capillaren Räume des Gypses Gasvolume ausgetreten waren, welche sich umgekehrt wie die Quadratwurzel aus dem specifischen Gewichte der Gase verhalten. Er fand:

Gase.	Specif. Gewicht δ	$\sqrt{\frac{1}{\delta}}$	Beobachtetes Gasvolumen, das für das Volumen 1 der eintretenden Luft entwichen war.
Wasserstoff	0,0694	3,7947	3,83
Kohlenwasserstoff	0,555	1,3414	1,344
Oelbildendes Gas	0,972	1,0140	1,0191
Kohlenoxyd	0,972	1,0140	1,0149
Stickstoff	0,972	1,0140	1,0143
Sauerstoff	1,111	0,9487	0,9487
Schwefelwasserstoff	1,1805	0,9204	0,95
Stickstoffoxydul	1,527	0,8091	0,82
Kohlensäure	1,527	0,8091	0,812
Schweflige Säure	2,222	0,6708	0,68

Man hat für das von Graham aufgestellte Gesetz eine Erklärung darin zu finden geglaubt, dass die Ausflussgeschwindigkeit eines Gases der Quadratwurzel aus seinem specifischen Gewichte bei gleichem Ver-

[1]) Ueber die neu entdeckte, höchst wichtige Eigenschaft des Platins, und die pneumatisch-capillare Thätigkeit gesprungener Gläser. — [2]) Pogg. Annal. Bd. X, S. 153. — [3]) Gilbert. Annal. 1819 Bd. LXI, S. 104. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XVII, S. 341; Bd. XVIII, S. 338.

hältnisse des äusseren und des inneren Druckes proportional ist. Die neueren Versuche von Bunsen widersprechen aber dem Graham'schen Gesetze[1]). Es wurde dazu eine graduirte und kalibrirte Glasröhre *d* (Fig. 23) benutzt, welche durch den Gypsstöpsel *b* geschlossen ist. Sie ist mit dem gläsernen Aufsatze *C* mittelst der vulcanisirten Cautschukröhre *D* luftdicht verbunden, so dass man durch das in der Zuleitungsröhre *e* eingekittete feine Cautschukröhrchen *i* unmittelbar über den Stöpsel *b* einen Gasstrom hinwegstreichen lassen kann. Durch den eingeriebenen Glasstöpsel *o* lässt sich der Zutritt des Gasstroms zum Gypse jederzeit unterbrechen und wieder herstellen, je nachdem man die Stange *m*, welche mit der als Feder wirkenden, luftdicht schliessenden Cautschukplatte *E* fest verbunden ist, hebt oder senkt. Um das Gas in der Diffusionsröhre untersuchen zu können, dient das mit dem Cautschukhahn *q* versehene Ableitungsrohr *p* [2]). Wird die Diffusionsröhre bei geschlossenem Hahn *q*, oder gehobenem Glasstöpsel *o* in ein Gefäss mit Quecksilber gesenkt, so entweicht die in ihr befindliche Luft durch den Gypspfropf *b*. Hebt man nun umgekehrt, während das zu untersuchende Gas in continuirlichem Strome durch den Aufsatz *C* streicht, die Röhre aus dem Quecksilber empor, so füllt es sich mit dem durch den Gyps eingepressten Gase. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser beiden Operationen wird der Apparat von atmosphärischer Luft befreit, und nun zieht man die Röhre rasch empor, ohne den Gasstrom in *C* zu unterbrechen. Man hebt dadurch im Inneren der Röhre eine Quecksilbersäule über das äussere Quecksilberniveau, welches

Fig. 23.

[1]) Gasometrische Methoden, Braunschweig 1857. — [2]) S. a. a. O. S. 211.

durch Gaseinströmen allmälig sinkt. Hat die Druckdifferenz eine bestimmte Grösse erreicht, so erhält man diese durch langsames Heben der Röhre in gleicher Höhe und misst nun die Zeit, bis 5 Theilstriche der Röhre zur Erhaltung der Quecksilberhöhe über dieses emporgehoben sind, wozu eine eigene Vorrichtung zur Beobachtung mittelst eines Fernrohrs angebracht ist. Nennt man V das durch Kalibriren ermittelte Volumen der Röhre, das diesen 5 Theilstrichen entspricht, P den Barometerstand, p die Höhe der über das äussere Quecksilberniveau erhobenen und constant erhaltenen Quecksilbersäule im Innern der Röhre, t die Zeit während der Erhebung der Röhre um diese 5 Theilstriche, so ist das auf den Druck 1 reducirte Gasvolumen, das in der Zeit t eingeströmt ist $V_1 = \frac{V(P-p)}{t}$.

Zwei Versuche mit Sauerstoff und zwei mit Wasserstoff bei denen derselbe Gypspfropf gebraucht wurde und die Temperatur dieselbe war, gaben der Einströmung die Geschwindigkeiten V_1

0,09841 für O und 0,2665 für H bei $p = 0{,}0167^{m}$,
und 0,3058 für O und 0,8431 für H bei $p = 0{,}0520$.

Diese Geschwindigkeiten verhalten sich wie 1 : 2,71 und wie 1 : 2,76, während das Graham'sche Gesetz 1 : 3,995 geben würde. Es geht daraus hervor, dass der Gyps wie ein System von capillaren Röhren auf die durchströmende Gasart einwirkt.

Nach Bunsen ist für kleinere Druckdifferenzen die Ausströmungsgeschwindigkeit der Druckdifferenz proportional, oder für dasselbe Gas $\frac{V_1}{p}$ eine constante Zahl. Sie ergaben nämlich (bei Temperatur von 1°,4 und 1°,5 C.):

Werthe von	Sauerstoff.		Wasserstoff.		Kohlensäure		Luft.	
V_1 . .	0,0984	0,197	0,266	0,843	0,170	0,348	0,083	0,175
p . . .	0,0167	0,033	0,016	0,052	0,016	0,033	0,035	0,072
$\frac{V_1}{p}$ . .	5,893	5,901	15,96	16,21	10,18	10,46	2,397	2,439

Bunsen stellte sich darauf die Frage, ob specifische Anziehungen der Porenwände von Gasen durchströmter Diaphragmen bei den Diffusionserscheinungen mitwirken, und bestimmte zu diesem Ende die von einem Gypspfropf absorbirten Gasmengen. Er zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass zwischen den Porenwandungen des Gypses und den darin vorhandenen Gasen keine specifische Anziehungen stattfinden, dass also Absorptionserscheinungen bei der Gasdiffusion durch Gyps nicht mit ins Spiel kommen.

Hiernach sind also die Erscheinungen der Gasdiffusion durch ein feines Diaphragma, wie Gyps, durch den verschiedenen Druck zu erklären, durch welchen verschiedene Gasarten zu beiden Seiten des Pfropfes durch diesen getrieben waren, wobei nach dem Dalton'schen Gesetze nur die Druckdifferenz desselben Gases zu beiden Seiten des Pfropfes in Betracht kommt. Für sehr kleine Druckunterschiede P und p, zu beiden Seiten des Pfropfes, und dadurch bedingte sehr kleine Geschwindigkeiten, deren Quadrate man gegen die ersten Potenzen ver-

nachlässigen kann, giebt die Mechanik das von einer Seite des Pfropfes in der Zeiteinheit im Beharrungszustande nach der andern Seite übergetriebenem Volumen $V = \alpha \frac{P + p}{2 Po} (P - p)$ (1) gemessen unter dem Drucke Po. Dabei ist α eine von der Art des Gases und von der Natur und den Dimensionen des Pfropfes abhängige Constante.

Bei den Versuchen von Bunsen wurde $P = Po$ erhalten, und die Druckdifferenz war so klein, dass $P + p = 2 Po$ ohne merklichen Fehler gesetzt werden konnte. Darnach ergab sich das Volumen V, die Ausströmungsgeschwindigkeit, der Druckdifferenz proportional. Das Verhältniss der Werthe von α für Sauerstoffgas und Wasserstoffgas ist bei diesen Versuchen im Mittel $\frac{1}{2,73}$. Bei anderen Versuchen von Bunsen strömte Sauerstoffgas unter dem Drucke P über einer mit Wasserstoffgas gefüllten Diffusionsröhre weg, welche so gesenkt wurde, dass der Druck im Inneren dieser Röhre constant ebenfalls P blieb. Es wurden nun die nach und nach durch Austreten des Wasserstoffs und Eintreten des Sauerstoffs verminderten Gasvolume in der Röhre und die dazu erforderlichen Zeiten gemessen.

Ist H_0 das anfängliche Volumen des Wasserstoffs, H das Volumen des Wasserstoffs in der Röhre zur Zeit T; S aber das Volumen des zu dieser Zeit eingetretenen Sauerstoffs, alle unter dem Drucke P gemessen, so sind die Drücke dieser beiden Gasmengen

$$\frac{H}{H + S} P \text{ und } \frac{S}{H + S} P$$

in der Röhre. Diesen Drücken stehen ausserhalb die Drücke O und P entgegen, so dass für das Wasserstoffgas die Summe der Drücke $P + p$ der obigen Formel, gleich der Druckdifferenz $\frac{H}{H + S} P$ ist, beim Sauerstoffgas aber die Summe der Drücke gleich $\frac{H + 2 S}{H + S} P$ und die Differenz $\frac{H}{H + S} P$. Erlaubt man sich nun auf diese grossen Druckdifferenzen die Gleichung (1) anzuwenden, so erhält man für das in der Zeit dt ausgetretene Wasserstoffvolumen $- dH$, und für das in der Zeit dt eingetretene Volumen Sauerstoff dS die Ausdrücke

$$- dH = \alpha \frac{H^2}{2 (H + S)^2} dt \text{ und } dS = \beta \frac{(H + 2 S) H}{2 (H + S)^2} dt,$$

wo α und β zwei Constanten sind. Setzt man $\frac{\beta}{\alpha} = \gamma$, so wird

$$S = \frac{\gamma H}{1 + 2 \gamma} \left[\left(\frac{Ho}{H} \right)^{1 + 2 \gamma} - 1 \right].$$

Entwickelt man die Potenz dieser Formel, indem man $\frac{H_0}{H} = 1 + \frac{H_0 - H}{H}$ setzt, so erhält man in erster Annäherung und unter der Voraussetzung, dass $H_0 - H$ klein sei gegen H,

$$S = \gamma (H_0 - H) \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (2)$$

Das anfängliche Volumen des Wasserstoffs war 385,2; nachdem dieses Volumen auf 316,5 herabgesunken war, wurde Gas ausgelassen

und analysirt und dabei $S = 29{,}18$ und $H = 287{,}32$ gefunden. Damit ergiebt die Formel (2) $\gamma = \frac{S}{H_0 - H} = \frac{29{,}18}{97{,}88} = \frac{1}{3{,}354}$.

Der Versuch wurde nun fortgesetzt; das Volumen in der Diffusionsröhre war 192,3 und bestand aus 174,57 Wasserstoff $= H$ und aus 17,73 Sauerstoff $= S$. Nach einiger Zeit hatte sich das Volumen in der Diffusionsröhre auf 145,8 vermindert, bestehend aus 108,16 Wasserstoff $= H_0$, und aus 37,64 Sauerstoff $= S_1$. Zieht man die Gleichung $S_1 = \gamma\,(Ho - H_1)$ von der obigen ab, so erhält man $S_1 - S = \gamma\,(H - H_1)$. Darnach findet man

$$\gamma = \frac{S_1 - S}{H - H_1} = \frac{19{,}91}{66{,}41} = \frac{1}{3{,}316}$$

also nahe gleich dem obigen. Es geht also daraus hervor, dass die Näherungsformel (2) diesen Versuchen entspricht, und dass die während der Versuche eingetretene Menge Sauerstoff der ausgetretenen Menge Wasserstoff proportional ist.

Substituirt man den Werth von S aus (2) in die obigen Differentialgleichungen, so erhält man Formeln, welche α und β bestimmen lassen, und nach welchen man die beobachteten Zeiten aus den beobachteten Volumen berechnen kann. Man findet, wenn V das beobachtete Volumen ist,

$$\frac{dt}{2} = (H_0 - V)\left(1 - \gamma + \frac{\gamma^2 H_0}{V - \gamma H_0}\right) + 2\,(1 - \gamma)\,\gamma\, H_0\, ln \frac{H_0 - \gamma H_0}{V - \gamma H_0} \;\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

und damit z. B. aus den Versuchen von Bunsen

für $V = 361{,}2$; $t = 16{,}38$ Minuten; $\alpha = 4{,}426$
$V = 341{,}2$; $t = 30{,}95$ „ $\alpha = 4{,}231$
$V = 316{,}5$; $t = 50{,}25$ „ $\alpha = 4{,}604$

und für die Reihe nach dem Auslassen der Gasprobe, nach welcher $V = 192{,}3$ und $H = 174{,}57$ war, für

$V_1 = 164{,}9$; $t_1 - t = 25{,}25$; $\alpha = 4{,}492$;
$V_1 = 145{,}8$; $t_1 - t = 46{,}20$; $\alpha = 4{,}559$.

Man sieht aus der nahen Uebereinstimmung der Werthe von α, dass die Formel (4) diese Diffusionserscheinungen gut darstellt; Bunsen hat eine andere, weniger gut stimmende Formel dadurch erhalten, dass er in der Formel (2) den Factor $P + p$ wegliess.

Der Diffusionscoëfficient α der Formel (1) hängt von der Art des Gases ab, aber auch von der Art der Gegenströmung; dies zeigen die Bunsen'schen Versuche über das Strömen von Wasserstoffgas in Wasserstoff und von Sauerstoffgas in Sauerstoff, in dem Vergleiche mit den Versuchen über das gleichzeitige Ueberströmen von Wasserstoff in Sauerstoff und umgekehrt; dort war das Verhältniss der beiden Werthe des Coëfficienten $\alpha = 2{,}73$; hier aber 3,354 bis 3,336. Ebenso hat schon früher Graham gefunden, dass atmosphärische Luft in Chlor, Kohlensäure, Wasserstoffgas mit Geschwindigkeiten eintrat, welche sich wie 0,702 : 0,623 : 1,277 verhalten.

Aus der obigen Darstellung geht hervor, dass das Durchströmen eines Gases durch ein Diaphragma immer erst dann aufhören kann, wenn der Druck dieses Gases auf beiden Seiten gleich gross geworden ist; wobei also bei zwei Gasen auf beiden Seiten unter gleichem äusse-

ren Drucke, eine gleiche Mischung beider Gase auf beiden Seiten des Diaphragmas eintreten wird. Ist der äussere Druck auf die eine Seite des Diaphragmas veränderlich, so wird er durch das Eintreten des Gases von der anderen Seite sich bedeutend steigern können. So sah Mitchell, als er eine Uförmige Röhre an ihrem kürzeren Schenkel mit einer Cautschukmembran überband, in den langen Schenkel Quecksilber goss, und den kurzen, der also Luft enthielt, in eine über Quecksilber stehende Glasglocke mit Wasserstoff brachte, das Quecksilber in dem langen Schenkel 33 Zoll steigen[1]).

Die Geschwindigkeit der Diffusion hängt ausser von der Natur der Gase von der Natur des Diaphragmas ab; sie ist klein bei thierischer Blase und Goldschlägerhäutchen, grösser bei Gypspfröpfen und gesunden Korkstöpseln, sehr gross bei Cautschukmembranen, gebildet durch Erweichen von Cautschukbeuteln in Aether und nachherigem Ausstrecken.

Louyet hat gezeigt, dass ein Strom von Wasserstoff durch ein Blatt Papier, Blattgold, Blattsilber geht, ohne sich auszubreiten, so dass man nahe hinter dem starren Körper einen Platinschwamm zum Glühen bringen kann. Durch Guttaperchahäute ging das Gas ebenfalls, aber unmerklich durch noch so dünne Glashäute[2]). Hierher gehört auch das Ausblasen einer Lichtflamme durch eine gemauerte Wand (Pettenkofer).

Die Diffusion der Gase ist eine Erscheinung, welche der Chemiker wohl zu beachten hat, allemal wenn er Gase in Glasgefässen aufbewahren will, die durch Glasstöpsel, Korkpfropfen, thierische Blase oder Cautschuk verschlossen werden sollen. Bei Glasstöpseln tritt natürlich die Erscheinung nur ein, wenn sie nicht vollkommen luftdicht schliessen und diesem Mangel kann man in den meisten Fällen durch Einfetten der Stöpsel abhelfen. Die übrigen Substanzen sind aber immer der Diffusion ausgesetzt, selbst das Cautschuk. Noch neuerlich hat Peyron durch eine eigens deshalb angestellte Untersuchung gezeigt, dass Cautschukplatten, sie mögen nun aus den von Amerika kommenden Flaschen geschnitten oder aus zuvor aufgelöstem Cautschuk gebildet worden sein, nach längerer Zeit immer zu einer Diffusion Anlass geben, wenigstens sobald sie nicht sehr dick sind[3]). Nur ein Ueberzug von Leinöl macht sie vollkommen gasdicht.

Eben so sind irdene nicht glasirte Gefässe (ungetränkt mit Wasser oder einer andern Flüssigkeit) sehr der Diffusion unterworfen, besonders in hoher Temperatur, was leicht zur Verunreinigung von gasförmigen Producten Veranlassung giebt, worauf neuerdings Deville[4]) wieder aufmerksam machte. Die Diffusion ist auch Ursache, dass die Luftballone nach kurzer Zeit so viel von ihrem Gase verlieren, dass sie sinken; es ist dies auch der Fall, wenn sie, wie es Mitchell gezeigt, aus Cautschukbeuteln gebildet werden, die man in kaltem Aether erweicht und vorsichtig durch einen Blasebalg (bis zu 6 bis 8 Fuss Durchmesser) aufbläst.

Selbst Flüssigkeiten in dünner Schicht gestatten eine Diffusion und dies hat neuerlich Draper zu einem recht augenfälligen Versuche be-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXVIII, S. 334. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXVIII, S. 287. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 587. — [4]) Compt. rend. T. LII, p. 524; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLX, S. 359.

nutzt[1]). Er streicht mit dem Finger über die weite Mündung eines Zwei-Unzen-Glases eine dicke Seifenlösung, so dass dieselbe das Glas in einer dünnen Schicht verschliesst, und bringt nun das Glas unter eine mit Stickoxydulgas gefüllte Glocke. Nach wenigen Augenblicken verliert die zähe Schicht ihre Horizontalität, wird dafür convex und bildet nach einigen Minuten eine regenbogenfarbene Kugel von mehreren Zoll im Durchmesser.

Auch bei Aufbewahrung von Gasen in Glasglocken, die durch Quecksilber abgesperrt sind, hat man eine Diffusion zu fürchten; da das Quecksilber, wenn es nicht im Glase ausgekocht ist, sich nie ganz daran anschliesst.

In ähnlicher Weise wie Gase in einander diffundiren, mischen sich Gase auch mit Flüssigkeiten, welche Erscheinung man Absorption nennt; diese ist in einem besonderen Artikel betrachtet (Bd. I, S. 29).

Diffusion von Flüssigkeiten: Hydrodiffusion. Werden zwei heterogene mischbare Flüssigkeiten in ein Gefäss gebracht, die dichtere unten, die weniger dichte oben, so bleiben diese entweder so geschichtet in der Ruhe liegen, ähnlich wie Wasser und Oel, oder es tritt an der Berührungsstelle eine Vermischung ein, welche allmälig sich weiter fortsetzt und damit endigt, dass eine gleichmässige Vermischung beider Flüssigkeiten durch das ganze Gefäss sich gebildet hat. Im ersten Falle tritt keine Diffusion ein, im zweiten findet eine solche statt.

A. Fick[2]) hat einige Beobachtungen über die Hydrodiffusion mitgetheilt, bei welchen er unten und oben offene Cylinder mit dem unteren Ende in ein Behälter mit Kochsalz einkittete und das Ganze in einen grossen Wasserbehälter einsenkte, in welchem das Wasser von Zeit zu Zeit erneuert wurde. Dadurch wurde unten in dem Cylinder die Salzlösung in Concentration erhalten, während oben der Salzgehalt gleich 0 zu setzen war, nach längerer Zeit musste sich hier ein Beharrungszustand einstellen, bei welchem durch jede horizontale Schicht gleich viel Salz von unten nach oben ging. Diese konnte dadurch bestimmt werden, dass untersucht wurde, wie viel Salz in einer bestimmten Zeit in den äusseren Behälter überging. Fick hat die Resultate seiner Versuche durch eine Hypothese vereinigt, welche für die Diffusion dasselbe Gesetz aufstellt, welches Fourier für die Verbreitung der Wärme und Ohm für die Verbreitung der Elektricität in einem Leiter anwandten. Dieses Gesetz ist für die Diffusion folgendes. Ist y die Salzmenge in der Flüssigkeitsmenge 1 der horizontalen Schicht in der Höhe x, oder y die Concentration in der Höhe x; $y + dy$ aber die Concentration in der Höhe $x + dx$; so ist die in der Zeit dt von der Schicht x zur Schicht $x + dx$ übergehende Salzmenge gleich

$$- KQ \frac{dy}{dx} dt \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

worin Q die Grösse der horizontalen Schicht ist, und K eine von der Art des Salzes, des Lösungsmittels und der Temperatur abhängige Constante, welche das Maass der Diffusibilität der angewandten Substanzen von Fick genannt wird.

Für die oben erwähnten Versuche war der Querschnitt Q constant

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 88.

[2]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 1 bis 59; die med. Phys. Braunschweig 1856.

gleich einem Kreise von 20 Millimeter Durchmesser; die in der Zeit $d\,t$ durch alle Schichten gehende Salzmenge war dieselbe, daher $-KQ\,\frac{dy}{dx}$ nach x constant, woraus für die ganze Länge des Cylinders, die l heissen mag, wenn man die in der Zeiteinheit austretende Salzmenge. die Grösse des Diffusionsstroms, M setzt: $Ml = KQ,\, y_0$, wenn unten y_0 die Salzmasse ist, welche die Menge eins der gesättigten Salzlösung enthält. Mit drei verschieden langen Cylindern erhielt Fick folgende Werthe für KQ:

Temperatur.	längste Röhre.	mittlere Röhre.	kürzeste Röhre
15,8° bis 14,8° C.	9,67	9,7	9,3
16 bis 16,5	—	9,94	--
18 bis 19	10,71	11,08	10,50
19 bis 22	11,44	11,33	—
20 bis 21	11,89	—	11,12

Die zu Grunde gelegte Zeiteinheit ist der Tag oder 24 Stunden; die Längeneinheit das Milllimeter. Man sieht aus der nahen Uebereinstimmung der Zahlen in derselben horizontalen Spalte, dass die Erscheinung dem obigen Satze entspricht. Zugleich sieht man, dass mit steigender Temperatur die Diffusibilität wächst, was Graham schon früher beobachtet hat.

Bei anderen Versuchen bestimmte Fick die Concentration, welche sich bei den Beharrungszuständen in verschiedenen Höhen herstellte, indem er das specifische Gewicht der Lösung in diesen Höhen untersuchte; er fand auf diese Weise gleichfalls das in der Formel (1) ausgesprochene Gesetz bestätigt.

Zur Bestimmung der Constanten K haben Simmler und Wild Vorschläge gemacht[1]).

Für andere Körper als Kochsalz und Wasser hat die Diffusibilität Graham[2]) bestimmt, indem er gleich grosse und gleich gestaltete Flaschen mit den Lösungen bis an den Hals, den Hals vollends mit Wasser füllte, und diese Flaschen dann in ein Wasserbehälter einsenkte, worauf er die nach Verlauf einer bestimmten Zeit in das Wasser des Behälters diffundirte Salzmenge bestimmte. Obwohl die Versuche Graham's nicht dem Zustande der Beharrung entsprechen, so kann man doch bei der geringen Menge des übergetretenen Salzes und der grossen Menge von Salzlösung, wie des Wassers im äusseren Behälter, welche er anwandte, wie endlich der langen Dauer der Versuche, meist 8 Tage, diesen Zustand als nahe während der Versuche vorhanden annehmen; und in der That entsprechen auch die von ihm erhaltenen Resultate sehr nahe der oben aufgestellten Formel (1), wenn man in dieser unter y_0 den Salzgehalt der Diffusionsflüssigkeit versteht. Als bei Chlornatrium 1, 2, 3, 4 Theile Salz in 100 Thln. Wasser gelöst waren, verhielten sich die in 8 Tagen übergegangenen Salzmengen wie 1 : 1,99 : 3,01 : 4,00. Die übergegangenen Salzmengen waren, wenn man die zwei ersten Tage und die in ihnen übergegangenen Salz-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. C, S. 217. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 156; Phil. Transact. 1850, Vol. I, p. 1; Vol. II, p. 805; 1851, Vol. II, p. 483.

mengen abzieht, nahe proportional der Zeit, nämlich nach 2, 4, 6 Tagen 3,00, 5,91, 9,17 Grains. Aehnliche Resultate erhielt Beilstein[1]).

Die Diffusibilität verschiedener Lösungen (von 15⁰,5 bis 17⁰,0 C.) giebt die folgende Tafel nach Graham's Versuchen.

Lösung von 20 Theilen wasserfreien Salzes auf 100 Theile Wasser.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Während 8 Tagen diffundirte Menge in Grains.
Chlornatrium	1,1265	58,5
	1,1265	58,87
Schwefelsaure Magnesia . .	1,185	27,42
Salpetersaures Natron . . .	1,120	52,1
	1,120	51,02
Schwefelsäurehydrat	1,108	68,79
	1,108	69,86
Rohrzucker	1,070	27,74
Geschmolzener Rohrzucker .	1,066	26,21
Stärkezucker	1,061	26,94
Syrup von Rohrzucker . . .	1,069	32,55
Gummi arabicum	1,060	13,24
Albumin	1,053	3,08

Das Diffusionsvermögen von Albumin wird durch Zusatz von Essigsäure etwas erhöht; eine Zumischung von Eiweiss vermindert die Diffusibilität von Salzen nicht, ebenso wenig die des Harnstoffes, welcher in seiner Diffusibilität dem Chlornatrium sehr nahe steht.

Graham fand dass bei Mischungen von Salzlösungen die Diffusibilität des weniger löslichen sich vermindere, so dass eine theilweise Trennung mehrerer Salze durch Diffusion möglich ist.

Doppelt-schwefelsaures Kali wurde durch die Diffusion theilweise zersetzt, indem aus der Flasche neben schwefelsaurem Kali freie Schwefelsäure in das Wasser heraus diffundirte. Ebenso wurde Alaun zersetzt, indem in dem Wasser des Behälters mehr schwefelsaures Kali gefunden wurde, als mit der dort vorhandenen schwefelsauren Thonerde Alaun giebt. In ähnlicher Weise zersetzt sich schwefelsaures Kupferoxydammoniak und weinsteinsaures Kali-Natron.

Es wurden $^1/_2$procentige Lösungen von schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und Chlornatrium in Kalkwasser bereitet, und diese in Kalkwasser diffundirt. Beim schwefelsauren Salze fand in dem Solutionsglase kein Absatz von krystallisirtem schwefelsauren Kalk statt, dagegen nahm der Inhalt des Wassergefässes eine alkalische Reaction an, die nach Fällung mit Kohlensäure und nach zweimaligem Abdampfen nicht verschwand. Das schwefelsaure Kali wurde also zersetzt, was bei Chlorkalium und Chlornatrium nicht eintrat.

Bei der Diffusion einer 4procentigen Lösung von schwefelsaurer Kali-Magnesia wurden in 7 Tagen 7,95 Grains diffundirtes Salz erhalten. Als man hierauf getrennt die beiden einfachen Salze in dem Verhältnisse wie sie in dem Doppelsalze sind, diffundiren liess, erhielt Graham im Mittel 2,20 Grains des ersteren und 5,78 Grains des zweiten Salzes unter denselben Umständen wie bei dem ersten Versuche. Es scheint also die Diffusibilität des Doppelsalzes die Summe der Diffusibili-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 165.

täten seiner beiden Bestandtheile zu sein. Als Graham aber die beiden Salze, in demselben Verhältniss wie oben mengte und ohne Erwärmung auflöste, ergab sich nur eine Diffusion von 7,30 Grains unter den obigen Umständen. Danach scheint, dass das Doppelsalz nicht nothwendig sogleich beim Auflösen der beiden einfachen Salze gebildet wird. Das gleiche Verhalten zeigte die Lösung eines Gemenges von schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefelsaurem Kali und eine Lösung des Doppelsalzes.

Die Diffusion einer 4procentigen Lösung von kohlensaurem Natron in einer 4procentigen Lösung von Kochsalz erfolgte eben so stark als in reinem Wasser; ein kleiner Unterschied wurde bemerkt, als kohlensaures Natron in schwefelsaures Natron diffundirte. Dagegen zeigte salpetersaures Kali, das in salpetersaures Ammoniak diffundirte, keinen Unterschied gegen die Diffusion in Wasser. Alle diese Lösungen waren 4procentig.

Aehnliche Versuche mit anderen Salzen gaben Graham folgende Resultate:

Benennung des Salzes.	Temperatur.	Diffundirte Mengen in 7 Tagen, bei einer Salzmenge auf 100 Thle. Wasser.				
		1	2	4	6⅔	10
Kohlensaures Kali	18° C.	—	5,45	10,25	16,67	24,69
Schwefelsaures Kali . . .	18	—	5,52	10,57	17,17	23,62
Schwefelsaures Ammoniak	18	—	5,58	10,51	16,79	22,20
Neutrales chromsaures Kali	17,7	—	5,77	11,19	17,60	24,75
Neutrales essigsaures Kali	17,7	—	5,85	10,70	16,48	24,85
Doppelt-kohlensaures Kali	17,2 bis 17,4	—	5,81	11,01	—	—
Doppelt-chromsaures Kali	17,2 bis 17,4	—	5,59	11,49	—	—
Salpetersaures Kali . . .	17,2 bis 20,2	—	7,47	13,97	22,37	32,49
Salpetersaures Ammoniak .	17,2 bis 20,2	—	7,73	14,48	22,74	34,22
Chlorkalium	19	—	7,70	15,29	24,87	36,93
Chlorammonium	19	—	7,81	14,60	24,30	36,53
Chlorsaures Kali	17,75	—	7,22	13,31	20,78	—
Ferrocyankalium	12,5	2,56	—	—	—	—
Ferridcyankalium	12,5	2,75	—	—	—	—
Kalihydrat	14,5 bis 15	4,345	—	—	—	—

Die gleichen Mengen Salz in 2procentiger Lösung diffundirten: Chlorkalium in 7 Tagen, salpetersaures Natron, Chlornatrium in 11,02 Tagen, schwefelsaures Natron in 15,59 Tagen, schwefelsaure Magnesia in 25,45 Tagen. Die Quadrate dieser Zeiten verhalten sich 2 : 3 : 6 : 16.

A. Drevermann[1]) hat durch die Diffusion zweier Salzlösungen Krystalle von unlöslichen Körpern dargestellt, wobei er darauf aufmerksam macht, dass auf diesem Wege die Krystalle welche man in Drusenräumen so vielfältig findet, entstanden sein können. Er brachte je ein pulverförmiges Salz z. B. neutrales chromsaures Kali und salpetersaures Bleioxyd auf den Boden zweier ziemlich langer Glascylinder, füllte dieselben sorgfältig mit Wasser, und stellte sie nebeneinander in ein grösseres Becherglas, das mit Wasser so weit gefüllt wurde, dass beide Cylinder überdeckt waren. Durch Diffusion war nach mehreren Monaten das salpetersaure Bleioxyd in das grosse Becherglas gelangt, und

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 120; Bd. LXXXIX, S. 11.

es bildeten sich nun an dem Rande des mit chromsaurem Kali gefüllten Cylinders mehrere sehr schön gefärbte amorphe Verbindungen. Im Inneren setzten sich nebeneinander prachtvoll morgenrothe diamantglänzende Nadeln von Rothbleierz ($PbO . CrO_3$) und kleine dunkelrothe rhombische Tafeln von Melanochroit ($3 PbO . 2 CrO_3$) an. Auch die Krystallisirung leicht löslicher Salze gelingt durch Diffusion leicht: bringt man z.B. eine Lösung von Eisenvitriol in ein Becherglas, übergiesst mit Wasser, und bringt auf diese Schicht Alkohol, so tritt schon nach einigen Stunden eine fortschreitende Krystallisation ein.

Die Diffusion von Flüssigkeiten findet auch noch durch poröse Membranen hindurch statt. Der erste Fall der Art wurde 1748 von Nollet beobachtet. Als dieser ein sogenanntes Zuckerglas mit Alkohol füllte, darauf mit feuchter Blase fest überband, und nun in einen grösseren, mit Wasser gefüllten Glashafen versenkte, fand sich nach 2 bis 3 Stunden die Blase beträchtlich aufgeschwollen, in dem Grade, dass, als ein Nadelstich in dieselbe gemacht wurde, der Alkohol 8 bis 10 Fuss aus demselben hervorsprang. Beim umgekehrten Versuche, wo Wasser in das Zuckerglas und Alkohol in den Glashafen gebracht war, wölbte sich die Blase mit grosser Gewalt nach innen.

N. W. Fischer machte (1812) eine ähnliche Beobachtung [1]), indem er eine unten durch Blase verschlossene Röhre zum Theil mit Wasser füllte, in eine Kupfervitriollösung tauchte und dann in das Wasser einen Eisendraht stellte. Er sah dabei einen Theil der Kupferlösung in die Röhre dringen und demzufolge das Eisen Kupfer aus dem Wasser fällen, zugleich aber auch, nach einiger Zeit, dies Wasser um 4 Zoll über das Niveau der äusseren Flüssigkeit steigen.

Magnus berichtigte und erweiterte diese Beobachtung [2]) und zeigte, dass, wenn eine Salzlösung durch thierische Blase von Wasser getrennt wird, vom letzteren beständig mehr zur ersteren, als von ersterer zum letzteren wandert, und daher das Steigen des Niveaus immer auf Seite der Salzlösung geschieht, dass der umgekehrte Erfolg des Fischer'schen Versuchs nur stattfindet, wenn das das Kupfer fällende Eisen oder das dadurch gefällte Metall die Blase berührt (wo sich dann ausserhalb der Blase die Fällung fortsetzt), dass überhaupt das fällende Metall für die Erscheinung überflüssig und störend ist.

Ohne Kenntniss von den beiden ersten Beobachtungen legte Dutrochet im October 1826 der Pariser Akademie ähnliche vor [3]). Er beobachtete diese Erscheinungen, als deren Entdecker er noch immer fälschlich vom Auslande angesehen wird, zuerst an lebenden Zellgeweben, und daher glaubte er in ihnen eine neue physico-organische Action zu erblicken, die eine Wirkung nicht der Capillarität, sondern der Elektricität sei. Er belegte sie mit dem Doppelnamen Endosmose und Exosmose (von ἔνδον und ἔξ und ὠσμὸς, Antrieb, nicht ὀσμὸς, Geruch), je nachdem, seiner Meinung nach, der Strom zur Zelle hinein- oder herausging. Späterhin, nachdem er erkannt, dass diese Erscheinungen nicht bloss dem lebenden Organismus angehören, sondern porösen Scheidewänden selbst von unorganischem Material (gebranntem Thon) zukommen, und dass in solchen Wänden immer eine doppelte

---

[1]) Beschrieben in den Denkschriften d. Berlin. Akad. d. Wissensch. von 1814 u. 1815 u. später in Gilb. Annal. 1822, Bd. LXXII, S. 300. — [2]) Pogg. Annal. Bd. X, S. 160. — [3]) L'agent immédiat du mouvement vital. Paris 1826.

Strömung von beiden der getrennten Flüssigkeiten stattfindet, behielt er bloss den ersten Namen bei, und zwar als Bezeichnung für den Ueberschuss des stärkeren Stroms über den schwächeren[1]).

Diese Erscheinungen sind seitdem der Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen von Jerichau[2]), Brücke[3]), Liebig[4]), Ludwig[5]), Cloëtta[6]), Jolly[7]), Vierordt[8]) und einigen Anderen gewesen.

Als Scheidewände gebrauchte man meistens thierische Häute und Membranen. Liebig hat untersucht, unter welchem Drucke Wasser durch verschiedene Membranen durchfliesst. Er hat dazu die weite Oeffnung der Röhre (Fig. 24) mit einer Blase überbunden bis an den Strich *a* mit Wasser angefüllt, und in die senkrechte engere Röhre Quecksilber gegossen. So wie die Quecksilbersäule eine gewisse Höhe erreicht hat, sieht man die ganze Oberfläche der Blase sich mit feinen Tröpfchen bedecken, welche bei einem Quecksilberdruck, der um einige Linien erhöht ist, zu grösseren Tropfen sich vereinigen und unausgesetzt abfliessen, wenn man durch Nachgiessen von Quecksilber dessen Druck erhält. Ebenso verhalten sich Salzwasser, fettes Oel u. s. w. Der Druck unter welchem das Ausfliessen eintritt, hängt von der Dicke der Membrane und der chemischen Natur der Flüssigkeit ab.

Fig. 24.

Durch eine Ochsenblase von $^1/_{10}$ Linie Dicke fliesst Wasser unter einem Drucke von 12 Zoll Quecksilber, eine gesättigte Kochsalzlösung bedarf eines Druckes von 18 bis 20 Zoll, Knochenöl fliesst aus bei 34 Zoll, Alkohol fliesst bei einem Drucke von 36 Zoll noch nicht aus.

Bei der Oberhaut einer Ochsenleber von $^1/_{20}$ Linie Dicke waren die für das Ausfliessen erforderlichen Druckhöhen: beim Wasser 8 bis 10 Zoll, Salzwasser 12 bis 16 Zoll, Oel 22 bis 24 Zoll, Weingeist 36 bis 40 Zoll; bei der Oberhaut einer Kalbsleber von $^1/_{166}$ Linien Dicke sind dagegen diese erforderlichen Drücke nur 4 Zoll Wasser bei Wasser, 8 bis 10 Zoll Wasser bei Salzwasser und 3 Zoll Quecksilber bei Oel.

Bei längerer Dauer des Versuchs war später der anfängliche Druck nicht mehr für das Durchfliessen erforderlich, offenbar weil durch die lange Berührung der Haut mit Wasser die erste eine Veränderung erleidet, in deren Folge die Poren sich erweitern.

Ueber das Durchströmen der Membranen unter einem Drucke sind Versuche von Schmidt[9]) angestellt. Dieser liess die Flüssigkeit unter einem bestimmten Drucke durch die Membrane dringen und wog

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIX, p. 411; Pogg. Annal. Bd. XXVIII, S. 359; Ibid. 1827, T. XXXV, p. 98; Pogg. Annal. Bd. II, S. 134 u. Nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris. 1831; Ibid. 1827, T. XXXV, p. 393 u. 1828, T. XXXVII, p. 191; Pogg. Annal. Bd. XI, S. 138 u. Bd. XII, S. 617; Ibid. 1832, T. XLIX, p. 411 u. T. LI, p. 159; Pogg. Annal. Bd. XXVIII, S. 359. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXXIV, S. 613. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LVIII, S. 77. — [4]) Ueber einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus, Braunschweig 1848. — [5]) Pogg. Annal. Bd. LXXVIII, S. 307. — [6]) Diffusionsversuche durch Membranen mit zwei Salzen, Zürich 1851. — [7]) Pogg. Annal. Bd. LXXVIII, S. 261. — [8]) Art. Endosmose in Handwörterb. d. Physiol.; Pogg. Annal. Bd. LXXIII, S. 519. — [9]) Pogg. Annal. Bd. XCIX, S. 337.

das in einer bestimmten Zeit Abgetropfte. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass mit der Erhöhung der Temperatur eine Beschleunigung der Filtration durch thierische Membrane in gleicher oder wenigstens sehr ähnlicher Weise verbunden ist, wie eine solche Poiseuille für die Filtration durch capillare Glasröhren nachgewiesen hat; dass die Menge des Filtrats dem Drucke weniger einer Constanten proportional ist, welche den Druck angiebt, bei welchem das Durchfliessen beginnt.

Bei der Filtration verschiedener Auflösungen fand Schmidt das specifische Gewicht der filtrirten Flüssigkeit unbedeutend höher, am grössten bei Kochsalz (Zunahme 0,0005), das durch den doppelten Dünndarm eines Rindes gegangen war. Diese Zunahme rührt zum Theil her von der Aufnahme von organischer Substanz, aber auch von einer Vermehrung des Salzgehaltes, welche bei gösserem Drucke etwas grösser war. Mischungen von Salzlösungen geben ebenso ein etwas anders zusammengesetztes Filtrat.

Schmidt fand die Filtrationsgeschwindigkeit von Lösungen von salpetersaurem Kali, salpetersaurem Natron, Glaubersalz anfänglich mit zunehmendem Salzgehalte geringer; von einem bestimmten Salzgehalt aber nehmen alle Filtrationsgeschwindigkeiten einen von dem vorhergehenden abweichenden, aber für wachsenden Salzgehalt ziemlich constant bleibenden Gang an.

Der Durchgang einer Flüssigkeit durch eine Membrane hängt von dem Verhältnisse ab, in welchem sie jene Flüssigkeit absorbirt. Nach Liebig werden in 24 Stunden absorbirt von 100 Gewichtstheilen trockener Blase:

	Ochsenblase.	Schweinsblase.
reines Wasser.	268 Vol.	356 Vol.
Kochsalzlösung (1,204 spec. Gew.)	133 „	159 „
Weingeist von 84 Proc. . . .	38 „	— „
Knochenöl	17 „	14 „

In 48 Stunden nehmen 100 Gewichtstheile trockener Ochsenblase auf: reines Wasser 310 Gewichtstheile; von einer Mischung von

1/3 Wasser	und 2/3 Salzwasser	 219	Gewichtstheile
1/2 „	„ 1/2 „	 235	„
2/3 „	„ 1/3 „	 288	„
1/2 Alkohol	„ 1/2 Wasser	 60	„
1/3 „	„ 2/3 „	 181	„
1/4 „	„ 3/4 „	 290	„

Eine Thonzelle aus schwach verglühtem Porcellan nahm 15,4 Vol. Wasser und nur 12,2 Vol. Salzwasser auf; in luftverdünnten Räumen 16,5 Vol. Wasser und 14,0 Vol. Salzwasser.

Nach Cloëtta ist das Quellungsverhältniss (d. h. die aufgenommene Gewichtsmenge Flüssigkeit, dividirt durch das Gewicht des quellenden Körpers) des Ochsenherzbeutels für eine 5,4procentige Kochsalzlösung 1,35, für eine 24,3 procentige 1,01, für eine 3,5 procentige Glaubersalzlösung 1,15 und für eine 11,7procentige Lösung desselben Salzes 0,86.

Ludwig fand, dass hierbei die aufgenommene Flüssigkeit eine andere Zusammensetzung hatte, als die Flüssigkeit, von der aufgenommen wurde; die Harnblase des Ochsen nahm aus einer 7,2procentigen Lösung von Glaubersalz eine Flüssigkeit auf, welche nur 4,4 Proc. Salz

enthielt; aus einer 19procentigen Kochsalzlösung nahm die Harnblase nur eine 16,5procentige Lösung in ihre Poren auf. Eine gesättigte kalte Lösung von Kochsalz wurde durch eine Blase in einem luftdicht verschlossenen Gefässe zum Krystallisiren gebracht. Cloëtta stellte aus seinen Versuchen fest, dass das Verhältniss der Dichtheiten der Flüssigkeit in dem quellungsfähigen Körper und der umspülenden für Kochsalz ein constantes 0,84 : 1 ist, für Glaubersalz aber ein von der Lösungsdichtheit der umspülenden Flüssigkeit selbst abhängiges.

Cloëtta hat auch die Quellung untersucht bei Flüssigkeiten, welche zwei Salze nebeneinander enthielten, wobei er fand dass die Gegenwart des einen Salzes die Aufnahmemenge des andern bedeutend modificirte. Mit einem Stücke eines Ochsenherzbeutels erhielt er:

Procentgehalt der äusseren Flüssigkeit.	Procentgehalt der inneren Flüssigkeit.	Dichtheit der inneren Flüssigkeit, die der äusseren = 1.	Verhältniss des imbibirten $NaO \cdot SO_3$ zu $NaCl$.	Versuchsdauer in Stunden.	Temperatur nach Réaumur.
10,810 { 7,838 $NaCl$ 2,972 $NaO \cdot SO_3$	7,708 { 6,629 $NaCl$ 1,079 $NaO \cdot SO_3$	0,71	0,38	72	10 bis 13°
10,817 { 7,832 $NaCl$ 2,985 $NaO \cdot SO_3$	7,856 { 6,776 $NaCl$ 1,079 $NaO \cdot SO_3$	0,70	0,38	72	10 „ 15
15,636 { 10,514 $NaCl$ 5,122 $NaO \cdot SO_3$	10,904 { 9,073 $NaCl$ 1,841 $NaO \cdot SO_3$	0,69	0,48	48	11 „ 14
10,799 { 5,813 $NaCl$ 4,968 $NaO \cdot SO_3$	7,030 { 4,646 $NaCl$ 2,384 $NaO \cdot SO_3$	0,65	0,85	48	9 „ 12
9,930 { 5,312 $NaCl$ 4,618 $NaO \cdot SO_3$	6,275 { 4,093 $NaCl$ 2,182 $NaO \cdot SO_3$	0,63	0,86	46	10 „ 13
10,026 { 5,326 $NaCl$ 4,700 $NaO \cdot SO_3$	6,510 { 4,295 $NaCl$ 2,215 $NaO \cdot SO_3$	0,64	0,88	48	9 „ 13

Presst man die von der Membrane aufgenommene Flüssigkeit, so weit dies angeht, aus, so erhält man, nach den Versuchen von Ludwig, nicht eine Lösung von dem mittleren Gehalte der Flüssigkeit in der Membrane, sondern man erhält eine von der Concentration der ursprünglich die Membran umspülenden Flüssigkeit.

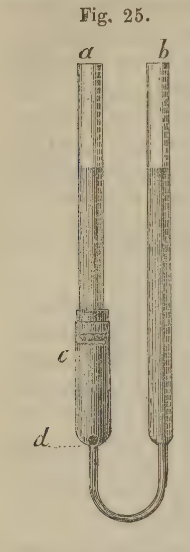
Nach diesen Beobachtungen scheint es erwiesen, dass die Wände der Poren der Membrane eine stärkere Anziehung auf das Wasser als auf das Salz ausüben, so dass man sich die Flüssigkeit in diesen Poren als eine nicht homogene vorstellen muss; an den Wänden findet sich eine Wasserschicht, an welche in dem Inneren des röhrenförmigen Raumes die Salzlösung sich mit zunehmender Concentration gegen die Mitte hin anschliesst. Durch Auspressen wird nur die Salzlösung ausgepresst, die Wasserschicht wird an den Wandungen durch Flächenanziehung festgehalten.

Stehen zwei verschiedene Flüssigkeiten, welche sich bei Berührung gegenseitig durchdringen auf beiden Seiten der Membran, so findet die von Dutrochet Endosmose genannte Erscheinung statt, zu deren Be-

obachtung man sich der von Liebig angegebenen Vorrichtung bedienen kann.

Die Röhren *a b* (Fig. 25) sind von einerlei Weite. Die Röhre *a* ist mit Blase verschlossen, sie wird mit Flüssigkeit, deren Steighöhe bestimmt werden soll, bis zu einer beliebigen Höhe angefüllt, und ist in die Röhre *c*, welche destillirtes Wasser enthält, mittelst eines gut schliessenden Korkes mit Ausschluss von Luftbläschen eingesetzt. Bei *d* liegt ein kleines Bleischrotkorn, welches ventilartig die Oeffnung der Capillarröhre schliesst. In die Röhre *b* giesst man reines Wasser und zwar, um das Gewicht des Schrotkorns im Gleichwewicht zu halten, etwas mehr Wasser, als zur Herstellung des Niveaus in beiden Röhren *a* und *b* nöthig ist.

Fig. 25.



Die Flüssigkeit in *a* nimmt an Volum zu, und es kann die Steighöhe durch eine beliebige Eintheilug in gleiche Volumtheile abgelesen werden, in *b* nimmt das Niveau des Wassers in gleichem Verhältniss ab. Wenn man die Flüssigkeit in *b* durch Nachgiessen von frischem Wasser auf den ursprünglichen Standpunkte erhält, und das aus einem Tropfglas nachzugiessende Wasser durch den Gewichtsverlust des Tropfglases wiegt, so kennt man das Gewicht und gleichzeitig das Volumen des Wassers, welches aus der Röhre *c* in die Röhre *a* getreten ist. Dieser Apparat ist natürlich einer Menge Abänderungen und Verbesserungen fähig; Liebig hat denselben benutzt, um das Verhalten des Salzwassers zu reinem Wasser unter diesen Umständen zu prüfen. Es stellte sich unter Anderem heraus, dass wenn die Röhre *a* gesättigte Kochsalzlösung enthielt, ihr Volumen nahe um $1/2$ zunahm, d. h. 200 Vol. Salzwasser wurden zu 300 Vol.

Die Resultate, welche man durch diese Beobachtungen findet, sind nach einer Zusammenstellung von Brücke:

1) Zwei verschiedene Flüssigkeiten, die mit einander mischbar sind, gleichen, durch eine für beide oder für eine der Flüssigkeiten durchdringliche Scheidewand getrennt, ihre chemischen Differenzen nach und nach aus. 2) Hierbei vermehrt gewöhnlich die auf der einen Seite der Scheidewand befindliche Flüssigkeit ihr Volumen auf Kosten der andern, indem in gleichen Zeiten ungleiche Volume durch die Scheidewand gehen. 3) Besteht die Scheidewand aus einer thierischen Membrane, z. B. einem Stücke Harnblase, und befindet sich auf der einen Seite derselben Wasser, auf der anderen Alkohol, so geht der stärkere Strom vom Wasser aus; besteht dagegen die Scheidewand aus einer Cautschuklamelle oder Collodiumhaut, so geht der stärkere Strom vom Alkohol aus. 4) Ist auf der einen Seite der Scheidewand eine wässerige Lösung irgend eines Salzes oder Alkalis, von Zucker, arabischem Gummi oder Eiweiss, auf der anderen Seite eine verdünntere Lösung desselben Körpers oder reines Wasser, so nimmt immer die concentrirtere Lösung an Volumen zu und die andere ab, woraus auch die Scheidewand bestehen mag. 5) Wenn man zwei wässerige Lösungen von verschiedenen jener genannten Körper, aber von gleichem specifischen Gewichte, durch eine poröse Scheidewand trennt, so nimmt bi-

weilen während der Diffusion die eine derselben eine Zeitlang an specifischem Gewichte ab, die andere zu. 6) Erhöhung der Temperatur beschleunigt im Allgemeinen die Diffusion.

Diese Erscheinungen erklären sich aus dem Vorhergehenden. Wird eine wässerige Salzlösung und Wasser mit der porösen Scheidewand in Berührung gebracht, so wird sich in diesen Poren zunächst der Wandung eine Wasserschicht bilden, welche einen mit Lösung erfüllten Raum umschliesst. In dem letzten wird die Diffusion vor sich gehen in der Weise, dass gleiche Volume Wasser und Salz nach entgegengesetzten Seiten diesen Raum durchströmen. Die Wasserschicht zunächst der Wand wird nach beiden Seiten hin angezogen, zu der concentrirten wie zu der verdünnteren Lösung auf beiden Seiten der Scheidewand; die Anziehung auf der Seite der concentrirteren Lösung ist aber grösser als die nach der anderen Seite; es wird also zu der concentrirteren Lösung ein Ueberschuss an Wasser treten, dort das Volumen grösser werden. Ebenso verhalten sich andere wässerige Lösungen, auch Alkohol und Wasser bei einer thierischen Membran. Eine Cautschuklamelle zieht dagegen Alkohol stärker an als Wasser, hier bildet also in den Poren Alkohol den äusseren Canal, und es geht im Ganzen mehr Alkohol nach einer Seite als Wasser nach der anderen. Brücke wiederholte diese Versuche mit Baumöl und Terpentinöl, verbunden durch eine capillare Glasröhre. Terpentinöl verdrängt Baumöl auf einer Glasplatte vollkommen, es hat also eine grössere Anziehung zu Glas als Baumöl; in der capillaren Glasröhre wird also an der Wand eine Schicht Terpentinöl liegen, während der centrale Raum der Röhre von einer Mischung von Terpentinöl und Baumöl eingenommen wird. Es musste also mehr Terpentinöl zu dem Baumöl gehen als umgekehrt, was die Erfahrung bestätigt.

Der Uebergang der die Wandschicht in der Röhre bildenden Flüssigkeit muss um so mehr im Ueberschuss sein, je grösser die Peripherie des Querschnittes einer solchen Röhre gegen dessen Flächeninhalt ist, also je enger die Röhre ist. Bei der Diffusion von Salzlösung und Wasser nennt man, nach Jolly's Vorgange, die Menge des für die Masseneinheit Salz übergegangenen Wassers das endosmotische Aequivalent. Damit heisst obiger Satz: das endosmotische Aequivalent eines Stoffes muss um so grösser gefunden werden, je enger die Poren der Scheidewand sind. Versuche, welche diesen Satz bestimmt bestätigen, und welche man etwa nach Brücke's Vorgang mit Glasröhren anstellen könnte, hat man nicht; wohl aber hat Fick gefunden, dass bei einer Collodiumwand mindestens 20mal so viel Wasser zu einer concentrirten Lösung von Kochsalz übergeht, als Salz von der Lösung zum Wasser, während das endosmotische Aequivalent des Kochsalzes bei Thierhäuten nur zwischen 3 und 6 gefunden wurde.

Befindet sich auf einer Seite der Scheidewand concentrirte wässerige Lösung eines Salzes, auf der anderen Seite eine verdünntere, so werden in einem der Canäle in der Wand in den Schichten von der Wand des Canals gegen das innere, in welchem die Concentration die der verdünnteren Lösung noch nicht überschritten hat, nur Wasser von der verdünnten Lösung zur concentrirten übergehen; in den centralen Schichten des Canals dagegen wird eine Diffusion von Salz und Wasser stattfinden, bei welcher gleiche Volume nach beiden Seiten hingehen, nur langsamer, als wenn auf beiden Seiten der Scheidewand concen-

trirte Salzlösung und reines Wasser sich befinden. Es wird also die Ausgleichung des Salzgehaltes zwar langsamer vor sich gehen, aber auf die gleiche Menge Salz ein grösseres Quantum Wasser übertreten, das endosmotische Aequivalent des Salzes grösser ausfallen, als bei einem Versuche mit concentrirter Lösung und reinem Wasser. So fand Fick bei einer Membrane dieses Aequivalent einmal = 11,05 und ein anderes Mal = 17,05, als gesättigte Kochsalzlösung von 22procentiger durch die Membrane getrennt war, während das Aequivalent nur 5 bis 6 war, als gesättigte Kochsalzlösung und reines Wasser diffundirten. Ludwig fand ebenso die Aequivalente 4,2 und 3,2, als er gesättigte Kochsalzlösung einmal mit einer 14,3procentigen, das andere Mal mit reinem Wasser durch eine Membrane verband.

Sind endlich nicht gesättigte Lösungen und Wasser mit der Membran in Berührung, so ist nach den oben entwickelten Ansichten zu erwarten, dass das endosmotische Aequivalent kleiner wird als bei concentrirter Lösung und Wasser. Dies fand auch Ludwig bei Kochsalz bestätigt, nicht aber bei Versuchen mit Glaubersalzlösung. So wurde für concentrirte Kochsalzlösung und Wasser das Aequivalent 3,2 erhalten, bei 4,92procentiger Lösung und Wasser aber nur 1,4, dagegen bei concentrirter Glaubersalzlösung und Wasser das Aequialent 5,9; bei 5,35procentiger Lösung und Wasser 8,2; bei 1,02procentiger und Wasser 24,3, wobei die Temperaturen der Reihe nach $6,5^0$, 8^0 und $8,5^0$ R. waren.

Die Beobachtungen von Schmidt[1]) zeigen ein ähnliches Verhalten der Glaubersalzlösung.

Fick hat beobachtet, dass das endosmotische Aequivalent anders ausfiel, wenn er gesättigte Kochsalzlösung über und reines Wasser unter die Membrane brachte, als wenn er diese Ordnung umkehrte. Im letzten Falle war das Aequivalent kleiner, und es ging während der Zeiteinheit mehr Salz nach oben, als im ersten Falle nach unten. Ob hier die Schwere einen Einfluss zeigte oder ob die Verschiedenheit in dem Ergebnisse von der Verschiedenheit der beiden Seiten der Membrane herrührt, entscheidet er nicht. Cima und Matteucci haben Erscheinungen beobachtet, welche die letzte Deutung begünstigen.

Ueber die Diffusion eines Gemenges von Kochsalz und Glaubersalz in Lösung hat Cloëtta Beobachtungen angestellt. Sind n und n' die endosmotischen Aequivalente der beiden Salze für eine bestimmte Membrane und Concentration der Lösungen, jede Lösung für sich genommen, und man findet, dass während einer bestimmten Zeit die Mengen a und b des ersten und des zweiten Salzes aus der gemengten Lösung übergegangen sind, so ist das Aequivalent dieses Gemenges gleich $\frac{n a + n' b}{a + b}$. Bei der Diffusion des Salzgemenges hat der Salzstrom für Kochsalz unter sonst gleichen Umständen etwa die doppelte Geschwindigkeit wie der Strom für Glaubersalz. Die Geschwindigkeit der Wasserströme ist dagegen bei beiden Salzen ungefähr gleich gross. Wurde nun das Gemenge beider Salze gegen Wasser diffundirt, so blieb der Strom des Kochsalzes unverändert, der des Glaubersalzes war dagegen verändert.

Die Schnelligkeit der Mischung zweier Flüssigkeiten hängt ab von der Dicke der trennenden Membran, und steht in geradem Verhältniss

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. CII, S. 122.

zu der Schnelligkeit, mit welcher die in den Poren und an den beiden Flächen der Blase entstehende Mischung ihren Platz wechselt und die ursprüngliche Differenz in der Beschaffenheit der beiden Flüssigkeiten sich erneuert. Sie wird daher viel schneller erfolgen, wenn z. B. der Strom des salzhaltigen Wassers circulirt, als wenn beide Flüssigkeiten in Ruhe sind. Die Schnelligkeit der Diffusion wird um so geringer sein, je geringer die Differenz zwischen dem Salzgehalt beider Flüssigkeiten.

Es muss demnach die grösste Wirkung dauernd eintreten, wenn das zum Salzwasser übergegangene Wasser unaufhörlich wieder entfernt, wenn also die Concentration des Salzwassers unverändert erhalten wird. Wenn wir uns hierzu denken, dass die Membran für die eine Flüssigkeit schwer durchdringlich sei, während sie die andere leicht in ihre Poren aufnimmt, und dass diese zweite Flüssigkeit bei ihrem Eintreten in die Poren der Blase, vermöge der Anziehung ihrer Wände, eine gewisse Geschwindigkeit empfängt, welche ihr gestattet, über die Punkte des Kanals oder der Poren hinauszugehen, so dass also diese Flüssigkeit die Poren ganz ausfüllt und mit der anderen ausserhalb der Poren in directe Berührung gelangt, so muss, wenn diese zweite Flüssigkeit sich mit einer gewissen Geschwindigkeit an den Poren vorbei bewegt, die aufgesaugte Flüssigkeit während der Mischung ihr folgen, es muss ein rascher Uebergang dieser zweiten zu der ersten, eine wahre Aufsaugung wie durch eine Pumpe stattfinden. Einen solchen Apparat in der vollkommensten Form kennen wir in dem thierischen Körper. Die Blutgefässe enthalten eine Flüssigkeit, für welche die Wände derselben im normalen Zustande weit weniger durchdringlich als die aller anderen Flüssigkeiten des Körpers sind; das Blut bewegt sich in denselben mit einer gewissen Geschwindigkeit, und es wird durch einen besonderen Apparat (die Harnwerkzeuge) stets auf eine nahe gleiche Concentration erhalten.

Der ganze Darmkanal ist umgeben mit diesem System von Blutgefässen, und alle Flüssigkeiten, insofern sie die Fähigkeit besitzen, von den Wänden des Darmkanals und der dahinter befindlichen Blutgefässe aufgenommen zu werden, mischen sich mit Schnelligkeit dem Blute bei, das Volum des Blutes nimmt, wenn keine Ausgleichung durch die Nieren stattfindet, zu, der Darm wird von den darin enthaltenen Flüssigkeiten entleert. Die Darmzotten, durch welche dieser Uebergang vermittelt wird, von denen jede einzelne einen solchen Saugapparat darstellt, enthalten im Innern zwei Systeme von Kanälen, die Blut- und Milchsaftgefässe; die Blutgefässe befinden sich der äusseren aufsaugenden Oberfläche am nächsten, die Milchsaftgefässe nehmen vorzugsweise die Mitte der Darmzotten ein; die in beiden circulirenden Flüssigkeiten besitzen eine sehr ungleiche Geschwindigkeit, und da sich das Blut in den Blutgefässen weit schneller bewegt, so erklärt sich, woher es kommt, dass die Flüssigkeiten des Darms vorzugsweise (in Quantität und Schnelligkeit) in die Blutcirculation aufgenommen werden.

Der Unterschied in dem Aufsaugungsvermögen der Wände des Darmkanals für Flüssigkeiten, welche ungleich in ihrem Gehalte an gelösten Substanzen sind, lässt sich an der Wirkung beobachten, welche Wasser und Salzauflösungen auf den Organismus ausüben.

Je nach dem Salzgehalt ist die Wirkung einer Kochsalzlösung von dreifacher Art. Bas Brunnenwasser wird mit grösster Leichtigkeit in

die Blutgefässe aufgenommen, und bewirkt Harnsecretion, während Wasser welches einen dem Blute gleichen Salzgehalt besitzt, schwierig absorbirt wird, und ein an Salz noch reicheres Wasser nicht durch die Harnwege, sondern durch den Darmkanal austritt.

In gleicher Weise verhalten sich Salzauflösungen und Wasser, welche in Form eines Klystiers in den Mastdarm eingebracht werden.

Nicht alle Substanzen wirken in dieser Hinsicht gleich; bei gleichen Gaben ist die purgirende Wirkung von Glaubersalz und Bittersalz grösser als die von Kochsalz, was vielleicht mit der Aufnahmsfähigkeit in der Substanz thierischer Membran zusammenhängt. Das beschriebene Verhalten der Salzlösungen auf den Organismus soll keine Erklärung der Wirkung der Purgirmittel geben, sondern soll nur eine physikalische Erscheinung zeigen, welche einer grossen Anzahl Salzen gemein, und unabhängig von ihren Bestandtheilen ist.

Da die chemische Natur wie die mechanische Beschaffenheit der Membranen auf die Verbreitung der Flüssigkeiten im thierischen Körper von grossem Einfluss ist, so verdient das Verhalten jeder einzelnen in der Structur verschiedenen Membran, so wie das der verschiedenen Drüsen und Gefässsysteme durch umsichtige Versuche erforscht zu werden; es dürfte sich leicht ergeben, dass die Häute und Zellenwände bei Absonderung von Milch, Galle, Harn, Schweiss u. s. w., eine wichtige Rolle spielen, und dass neben der physikalischen Beschaffenheit auch ihre chemische Natur von wesentlichem Einfluss ist.

Die Diffusionserscheinungen zeigen sich nun nicht allein bei den leimgebenden Gebilden, sondern auch bei anderen Substanzen, so zeigen sie sich auch z. B. durch einen Pfropf von erhärtetem Eiweiss hindurch (Liebig).

Die Diffusionsgeschwindigkeiten zwischen Säuren und Wasser hat Schumacher[1]) untersucht, und dabei für die Säuren folgende Reihe erhalten, welche mit der Säure der grössten Geschwindigkeit anfängt: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure. Die Scheidewand war bei diesen Versuchen eine Collodiumhaut, wobei er zugleich fand, dass das endosmotische Aequivalent mit der Dicke der Wand zunimmt. Schmidt[2]) hat den schon früher aufgestellten Satz, dass die Diffusionsgeschwindigkeit dem Unterschiede des Procentgehaltes der dichteren und der weniger dichten Lösung für Glaubersalz bei Membranen vom Herzbeutel des Rindes proportional sei mit geringen Abweichungen bestätigt. Die Abweichungen deuten darauf hin, dass die Diffusionsgeschwindigkeit mit abnehmender Differenz des Procentgehaltes von der Differenz 2 Proc. an steigt, zwischen 2 und 1 Proc. im Maximum hat, und von da an schnell sinkt.

Nach denselben Untersuchungen wächst die Diffusionsgeschwindigkeit in gleicher Weise wie die Filtrationsgeschwindigkeit mit der Temperatur (s. oben); das endosmotische Aequivalent ist dagegen bei verschiedenen Temperaturen dasselbe.

Th. Graham[3]) hat gezeigt, dass mittelst Diffusion durch eine Membran gewisse krystallisirbare und unkrystallisirbare Körper sich trennen lassen; er nennt die ersteren leichter diffundirenden Crystalloïde, die letzteren (als deren Typus der Thierleim zu betrachten ist)

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. CX, S. 337. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CII, S. 122. — [3]) Proceed. of the R. Societ. June 6. 1861.

Colloïde. Er lässt die Lösungen durch vegetabilisches Pergament (durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Papier erhalten), zu Wasser diffundiren. So ging bei einem Gemenge von Zucker und Gummi in 24 Stunden $^3/_4$ des Zuckers ohne eine Spur Gummi durch die Membran. Kieselsaures Natron mit Salzsäure versetzt, hinterliess bei der Diffusion gegen Wasser in 5 Tagen $^7/_8$ der Kieselsäure ohne eine Spur Salzsäure oder Chlornatrium. Gewöhnliches wie das Crumsche Thonerdehydrat (s. Bd. I, S. 638) wurde löslich erhalten, als man Lösungen derselben gegen Chlorid oder Acetat desselben Metalls diffundiren liess. Aehnlich war der Erfolg bei Anwendung verschiedener Salze von Eisen, Chrom u. s. w.

Dieses Verfahren durch Diffusion Körper zu trennen, von Graham Dialyse genannt, ist nach ihm besonders geeignet um arsenige Säure und andere metallische Gifte aus Flüssigkeiten, die organische Substanzen enthalten, abzuscheiden. Faserstofffreies Blut, Milch und andere Substanzen mit wenigen Milligrm. Arsenik gemischt, und auf die Membran, den Dialyser, gebracht, geben den grössten Theil der arsenigen Säure in 24 Stunden gegen das Wasser ab, und das Diffusat ist ganz frei von organischer Substanz, so dass durch Fällen mit Schwefelwasserstoff das reine Metallsulfid erhalten und sein Gewicht bestimmt werden kann. *Hz.*

Difluan. Ein von Schlieper[1]) dargestelltes noch unvollständig untersuchtes Zersetzungsproduct der Alloxansäure. Formel, nach Schlieper, $C_6H_4N_2O_5$. Dieser Körper zeigt grosse Aehlichkeit mit der Allantursäure und Lantanursäure (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 770), ob beide identisch sind, lässt sich nicht mit Sicherheit angeben, da bei Schlieper's Difluan eine vollständige Reinheit sich nicht wohl nachweisen lässt. Durch längeres Kochen von Alloxantin mit Wasser scheidet sich auf Zusatz von kaltem Wasser Leucotursäure ab; beim Versetzen des Filtrats mit absolutem Alkohol fällt Difluan in weissen Flocken nieder, die zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Aether abgewaschen und zuletzt im Vacuum getrocknet werden.

Es ist ein weisses lockeres amorphes Pulver, bitter-salzig schmeckend, sehr leicht zerfliesslich, unlöslich in Alkohol; es schmilzt bei 100° C. und bildet dann eine durchsichtige spröde Masse. Das Difluan wird durch Kochen mit Salpetersäure zu Alloxan; kalte Kalilauge zersetzt es, Ammoniak und viel Oxalsäure bildend.

Die wässerige Lösung von Difluan reagirt schwach sauer, sie giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der constant 45,5 Proc. Silberoxyd enthält, was nicht zu der Formel Schlieper's passt. Die Lösung von Difluan giebt, mit Ammoniak versetzt, mit essigsaurem Blei einen unveränderten Niederschlag, der 71 Proc. Bleioxyd neben unverändertem Difluan enthält. *Fe.*

Diformen, Biformen, nennt Lallemand den Kohlenwasserstoff C_4H_8.

Digenit, $CuS + 2Cu_2S$, nach Plattner's annähernder Analyse[2]), von Sangerhausen in Thüringen und aus Chile, nach Breithaupt eine eigene Species. Derselbe findet sich derb mit muschligem

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 5. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 673.

Bruche, hat schwärzlich bleigraue Farbe, schwarzen Strich, metallischen Glanz, ist undurchsichtig, hat die Härte = 2,0 und das specif. Gewicht = 4,56 bis 4,68, schmilzt vor dem Löthrohre auf Kohle wie Kupferglanz. *K.*

Digeriren heisst eine Operation, bei welcher eine Substanz der Einwirkung einer Flüssigkeit bei gelinder Wärme unterhalb ihres Siedepunktes, ausgesetzt wird. Das Digeriren findet behufs der Ausziehung der löslichen Theile statt; so spricht man bei den Tincturen von Digeriren, indem man sie bis etwa 40° C. erwärmt. Als Digestor bezeichnet man den Apparat, welcher und worin erwärmt wird; so kann ein Sandbad als Digestor dienen. Als Papin'scher Digestor wird wohl auch der Papin'sche Topf (s. 1. Aufl. Bd. VI, S. 45) bezeichnet.

Digestivsalz, *Sal digestivum Sylvii*, syn. Kaliumchlorid.

Digestor s. unter Digeriren.

Digitalacrin (früher Digitalicrin) nennt Walz[1]) einen im rohen Digitalin enthaltenen durch Aether ausziehbaren scharf schmeckenden Stoff; nach früheren Angaben = $C_{22}H_{20}O_6$. Nach späteren Angaben ist dieser Körper ein Gemenge mehrerer Substanzen. Wird die Lösung desselben in Weingeist mit Bleiessig gefällt, abgedampft, der Rückstand mit ammoniakhaltendem Wasser, zuletzt mit kaltem Alkohol ausgewaschen und dann in siedendem Alkohol gelöst, so werden perlmutterglänzende weisse Krystallblättchen erhalten, deren Zusammensetzung = $C_{22}H_{22}O_4$ ist. Dieser Körper ist später von ihm als Digitaloïnsäure bezeichnet, ist in Aether oder Weingeist löslich, nicht in Wasser.

Neben diesem Körper ist in dem rohen Digitalacrin noch ein anderes durch Bleizucker fällbares Harz oder Fett enthalten, welches in Krystallschuppen erhalten werden kann, und die Zusammensetzung $C_{25}H_{23}O_4$ haben soll. Walz meint, es könnte danach als ein Glycerid $C_3H_2O \cdot C_{22}H_{11}O_3$, betrachtet werden; ob es bei der Zersetzung Glycerin liefert ist nicht angegeben, er nennt es Digitalinfett oder Digitaloïn. *Fe.*

Digitaleïn, Digitaline von Kossmann[2]). Ein nicht näher untersuchter Körper, welcher in dem Niederschlag des wässerigen Auszugs von *Digitalis purpurea* mittelst Bleiessig enthalten ist; der Niederschlag wird zuerst mit Aether ausgezogen (der Digitoleïnsäure löst), der Rückstand dann mit Weingeist ausgekocht, bei dessen Verdampfen diese Säure sich krystallinisch absetzt. Sie ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich, löst sich aber nicht in Aether. Die wässerige Lösung wird von Bleisalzen aber nicht von Eisenvitriol oder Silbersalz gefällt. *Fe.*

Digitaletin nennt Walz das reine Digitalin.

Digitalicrin s. Digitalacrin.

---

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXI, S. 29; Repert. d. Pharm. [3.] Bd. IX, S. 2; N. Jahrb. d. Pharm. Bd. IX, S. 302; Bd. X, S. 324.

[2]) Buchner's Repert. Bd. XCII, S. 348.

Digitalin[1]) ist der wirksame Bestandtheil des rothen Fingerhuts (*Digitalis purpurea*), der, nach Buchner, in dem Samen noch in grösserer Menge als in den anderen Theilen der Pflanze enthalten ist. Die Formel des Digitalin ist, nach Delffs, $C_{22}H_{19}O_9$ oder $C_{44}H_{38}O_{18}$; nach Kossmann $C_{54}H_{45}O_{30}$; Walz hatte sie früher zu $C_{20}H_{18}O_8$ angenommen. Es erscheint unnöthig, die vielfachen Versuche zu besprechen, die gemacht sind, das Digitalin rein zu erhalten; es genügt einige der Vorschriften zu seiner Darstellung zu erwähnen. O. Henry behandelt das alkoholische Extract von 1 Kilogrm. Kraut nach Abdestilliren des Alkohols mit 250 Grm. Wasser, 8 Grm. Essigsäure und ein wenig Thierkohle; das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Wasser versetzt, dann filtrirt und mit Gallussäurelösung das Digitalin gefällt. Der harzartige Niederschlag wird mit $1/3$ seines Gewichts Bleioxyd zerrieben und dann mit Alkohol digerirt, das Filtrat mit Kohle entfärbt, abgedampft und wiederholt mit Aether ausgekocht, wobei das Digitalin zurückbleibt.

Homolle erhält ein etwas reineres Präparat, indem er den im Verdrängungsapparat erhaltenen wässerigen Auszug von Digitalis mit etwas überschüssigem Bleiessig ausfällt, aus dem Filtrat durch kohlensaures Natron das Bleisalz, dann Kalk und Magnesia durch oxalsaures und phosphorsaures Alkali abscheidet und zuletzt mittelst concentrirter Gerbsäurelösung das Digitalin niederschlägt. Der Niederschlag wird, wie angegeben, mit Bleioxyd und Alkohol behandelt, der beim Abdampfen bleibende Rückstand wird mit wenig Wasser abgewaschen, dann nochmals in starkem Alkohol gelöst und nach dem Trocknen mit Aether behandelt.

Walz hat verschiedene Methoden angegeben; er behandelt das alkoholische Extract der Blätter von *Digitalis purpurea* mit Wasser, versetzt die Lösung mit Bleioxyd und Bleiessig, scheidet aus dem Filtrat durch Schwefelsäure das Blei ab und fällt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak durch Gerbstoff. Der Niederschlag wird mit Bleioxyd und mit Bleiessig zersetzt, der alkoholische Auszug mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat verdampft. Man kann auch die weingeistige Tinctur der Blätter sogleich mit Bleiessig fällen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandeln, dann wieder filtriren, eindampfen und mit Aether ausziehen; aus dem Rückstand kann man durch Lösen in Wasser und Behandeln mit Tannin in der angegebenen Weise das Digitalin darstellen.

Im Grossen kann das Digitalin unmittelbar aus der wässerigen Abkochung der Pflanze mittelst Gerbstoff erhalten werden.

Das in der angegebenen Weise dargestellte Digitalin ist, nach Delffs und Walz, noch nicht rein; Delffs reinigt es von einem bei-

---

[1]) Le Royer, Bibl. univ. de Genève. T. XXVI, p. 102. — Lancelot, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 251. — Trommsdorff, Ebendas. Bd. XXIV, S. 240; Archiv. d. Pharm. Bd. X, S. 113. — O. Henry. Journ. de pharm. [3.] T. VII, S. 246; Homolle, Journ. de pharm. [3.] T. VII, p. 57. — Homolle et Quevenne, Mémoires sur la digitaline, Paris 1851; Buchner's Repert. [3.] Bd. IX, S. 1. — Walz, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XIV, S. 20; Bd. XXI, S. 29; Bd. XXIV, S. 86; Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. VIII, S 332; Bd. IX, S. 302; Bd. X, S. 319; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 646; 1851, S. 567; 1852, S. 679; 1853, S. 568; 1857, S. 520; 1858, S. 528. — Dellfs, N. Jahrb. d. Pharm. Bd. IX, S. 26; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1857, S. 528. — Kossmann, Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXXVIII, p. 5; Chem. Centralbl. 1861, S. 107.

gemengten harzartigen Körper durch Auswaschen mit kaltem 70procentigem Weingeist und Auflösen des Rückstandes in siedendem 85grädigen Alkohol, aus welchem sich beim Erkalten reines Digitalin abscheiden soll. Nach Walz muss das Digitalin zuerst mit Aether behandelt werden, welcher Digitalacrin (s. d. Art.) löst; der Rückstand wird mit Wasser behandelt, welches Digitasolin (s. d. Art.) löst und reines Digitalin (Digitaletin von Walz) zurücklässt.

Das Digitalin hat nach seiner Darstellung sehr verschiedene Eigenschaften; es ist ein weisses, selten krystallinisches, geruchloses Pulver, welches sich je nach seiner Reinheit verschieden verhält. Es schmeckt, nach Homolle, im festen Zustande wenig bitter, weil es sich langsam löst, dagegen machen 5 Milligrm. gelöst in 1 Liter Wasser dasselbe stark bitter. Es ist wenig löslich in Wasser (bei Siedhitze in etwa 1000 Thln.); das gewöhnliche Digitalin löst sich ziemlich leicht in Alkohol, nach Delffs nur in Folge des beigemengten Harzes; in Aether ist es wenig löslich. Die Lösung von Digitalin wird nicht durch Metallsalze, aber durch Tannin gefällt, der Niederschlag ist in siedendem Wasser etwas löslich.

Das Digitalin färbt sich bei 180° C., ohne zu schmelzen; über 200° C. zersetzt es sich vollständig. Concentrirte Mineralsäuren lösen das Digitalin, indem sie sich färben; Salzsäure färbt sich zuerst gelb, wird dann aber grün; Schwefelsäure wird roth und auf Zusatz von Wasser grün; Salpetersäure zersetzt es unter Entwickelung rother Dämpfe; Essigsäure löst es ohne sich zu färben.

Ludwig[1]) und Delffs[2]) fanden, dass beim Kochen von Digitalin mit verdünnten Mineralsäuren die Flüssigkeit die Fähigkeit erhält, alkalische Kupferoxydlösung zu reduciren. Nach Kossmann bildet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Zucker und Digitaliretin $C_{30}H_{25}O_{10}$ ($C_{54}H_{45}O_{30} + 4HO = C_{30}H_{25}O_{10} + 2C_{12}H_{12}O_{12}$). Das Digitaliretin ist, nach Kossmann, wenig in Aether und in kaltem leicht in heissem Alkohol löslich, aus welcher Lösung es in glänzenden Körnern krystallisirt. Durch Kochen mit mässig verdünnter Natronlauge oder mit Kalk geht das Digitalin unter Aufnahme von Wasser in Digitalinsäure von Kossmann (s. d. Art.) über.

Nach Walz' Angabe bildet sich bei längerem Kochen des Digitalins mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und Digitaliretin, $C_{32}H_{26}O_6$, neben etwas Paradigitaletin. Dieser Körper ist gelblich, er ist wenig löslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und Aether. Er wird bei 60° C. weich und schmilzt zu einer harzartigen Masse. *Fe.*

Digitalinsäure. Eine angeblich in der *Digitalis* enthaltene nicht flüchtige Säure, welche aus dem Bleiniederschlag der wässerigen Lösung erhalten werden kann. Die Säure ist weiss krystallinisch, hat einen schwachen Geruch, sie ist leicht in Wasser oder Weingeist, schwer in Aether löslich. Die Säure färbt sich im freien Zustande wie in ihren Salzen unter Einfluss von Licht und Luft leicht braun. Die Salze der reinen erdigen Alkalien sind in Wasser löslich, das Kali- und Natronsalz krystallisirbar; die Verbindung mit Blei-, Kupfer- oder Silber-

---

[1]) Nach Homolle und Quenevenne enthält das Digitalıne (*la digitaline*) noch zwei andere Körper beigemengt, Digitalin (*le digitalin*) und Digitalose (*la digitalose*); diese beiden lassen sich durch Aether, gemengt mit etwas Alkohol, ausziehen.

[2]) N. Jahrb. d. Pharm. Bd. IX, S. 26.

oxyd ist in Wasser unlöslich; das digitalinsaure Natron fällt schwefelsaures, aber nicht essigsaures Eisenoxyd (Morin[1]).

Kossmann nennt Digitalinsäure das beim Kochen von Digitalin mit mässig verdünnter Natronlauge oder mit Kalk entstehende Product $C_{54}H_{48}O_{33}$, welches aus der alkalischen Lösung durch Säuren in weissen Flocken gefällt wird, aus Alkohol krystallisirt erhalten wird, und mit Basen krystallisirbare Salze giebt, beim Kochen mit Säuren aber zerfällt in Digitaliretin und Zucker.

Digitaliretin von Kossmann und von Walz, s. unter Digitalin und Digitasolin.

Digitalis. Von dieser zu der Familie der Scrophularineen gehörenden Gattung ist besonders die *D. purpurea*, deren Kraut in der Medicin häufig als ein zuverlässiges Diureticum und wegen seiner verlangsamenden Wirkung auf die Blutcirculation angewandt wird, zu erwähnen.

Die vielfachen Untersuchungen der Pflanze haben verschiedene Körper als Bestandtheile derselben angegeben. Abgesehen von den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen, Stärke, Zucker, Eiweiss, Oel u. dergl., sind folgende zum Theil sehr problematische darin gefunden: Digitalin (s. d. Art.), Pikrin, durch Schütteln des wässerigen Auszugs der Pflanze mit Aether zu erhalten, Skaptin, ein scharfer Extractivstoff, der dem Wasser durch Aether nicht entzogen wird (Radig). Morin fand als eigenthümlich neben Digitalin eine flüchtige Säure, die Antirrhinsäure, und eine nicht flüchtige Digitalinsäure (s. d. Art.). — Walz hat wiederholt die Pflanze untersucht, als flüchtige Bestandtheile giebt er Digitalosmin und Digitalissäure (Valeriansäure) an; als nicht flüchtige Bestandtheile Digitalin, Digitasolin, Digitalacrin, Digitaloïn, Digitaloïnsäure (s. d. Art.). Ob diese Körper alle eigenthümlich sind, ob sie schon rein dargestellt sind, lässt sich nicht wohl behaupten; doch ist es nicht zu läugnen, dass die Resultate der Elementaranalysen sehr genau zu den Formeln passen.

Nach Buchner[2]) enthalten die Samen von *D. purpurea* (etwa 3 Proc.) Digitalin, und zwar reichlicher als das Kraut, und 40 Proc. ihres Gewichts trocknendes Oel, an welches das Digitalin gebunden sein soll. Die Samenkapseln und Kelche enthalten nur wenig (etwa 0,3 Proc.) Digitalin.

Von *Digitalis lutea* S.[3]) erhielt Walz bei der Destillation Digitalosmin, eine eigenthümliche flüchtige der Valeriansäure isomere Fettsäure (Barytsalz $= BaO \, . \, C_{10}H_9O_3$), Ameisensäure, Essigsäure, dann Digitalin, Digitalacrin und Digitasolin. *Fe.*

Digitalissäure s. Digitalis purpurea.

Digitalosmin[4]) nennt Walz das riechende Princip des Krautes von *Digitalis purpurea*; es wird durch Destillation desselben im Dampf als eine fettartige Haut erhalten. Es ist ein stearoptenartiger Körper; unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Weingeist oder Aether; es schmilzt beim Erhitzen mit Wasser und wird nicht von Ammoniak gelöst (Walz).

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. Avril 1845, p. 294; Buchner's Repert. Bd. LXXXVIII, S. 275. — [2]) Buchner's Repert. [3.] Bd. IX, S. 38. — [3]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVII, S. 65. — [4]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXIV, S. 86.

Digitasolin[1]), später von Walz als Digitalin bezeichnet, macht, nach ihm, einen Hauptbestandtheil des käuflichen Digitalins aus. Seine Formel ist, nach ihm, $C_{56}H_{48}O_{28}$ (früher $C_{38}H_{32}O_{18}$). Um es darzustellen wird das käufliche Digitalin mit Aether ausgezogen (zur Entfernung von Digitalacrin), der Rückstand nach dem Trocknen mit Wasser behandelt; die wässerige Auflösung giebt nun mit Thierkohle gereingt oder in der (unter Digitalin) angegebenen Weise mit Tannin, Bleioxyd und Bleiessig behandelt, das Digitasolin als eine gelblich-weisse amorphe Masse, die sich durch ihre Löslichkeit in Wasser (in 120 Thln. kaltem und 40 Thln. kochendem) wesentlich von dem gewöhnlichen Digitalin (Digitaletin von Walz) unterscheidet; Walz hielt daher das Digitasolin für den eigentlich wirksamen Bestandtheil des käuflichen Digitalins, und nennt daher auch nur ersteres Digitalin.

Das Digitasolin wird beim Kochen seiner Lösung mit verdünnter Schwefelsäure leicht zersetzt; es bilden sich hier neben Zucker zwei Producte, das eine in Aether und Alkohol lösliche und bei 60° C. schmelzbare Product nennt Walz Digitaliretin, es ist nach seiner Angabe $C_{32}H_{26}O_6$ (s. unter Digitalin S. 464); das zweite in Aether nicht lösliche, in Alkohol lösliche bei 100° C. noch nicht schmelzbare nennt Walz Paradigitaletin, es ist nach ihm $C_{44}H_{34}O_{14}$ (das Digitaletin ist nach ihm $C_{44}H_{38}O_{18}$, daher der Name). *Fe.*

Digitoleïnsäure, von Kossmann. Der im wässerigen Auszug von *Digitalis purpurea* mit Bleiessig erhaltene Niederschlag enthält ein durch Aether ausziehbares Fett, welches beim Verdampfen als ein grünes Oel zurückbleibt. Es löst sich in Weingeist oder Aether, röthet Lackmus und verhält sich wie eine Fettsäure, die aber noch nicht rein dargestellt ist.

Dihydrit, $2(CuO . HO) + 3 CuO . PO_5$ nach Hermann's Analyse[2]), von Nischnei-Tagilsk am Ural, ein Vorkommen der Phosphorkupfererze, deren specifische Bestimmung in neuerer Zeit so verschiedene Resultate ergeben hat, wie die Namen Phosphorchalcit, Lunnit, Prasin, Dihydrit, Tagilit, Ehlit u. s. w. zeigen. Dasselbe bildet kleine klinorhombische Krystalle und rindenförmige Aggregate auf Knollen von Phosphorchalcit. Das dunkel smaragdgrüne Mineral ist glasglänzend, hat die Härte = 4,5 und das specif. Gewicht = 4,40. Vor dem Löthrohre verhält es sich wie Libethenit. *K.*

Dika-Brot. Ein aus dem westlichen Afrika stammendes, dem Cacao in mancher Beziehung ähnliches Product. Es stammt von dem Mangabaum, *Mangifera Gabonensis*, der an der ganzen afrikanischen Küste von Sierra-Leone bis Gabon häufig ist. Die Frucht ist eine gelbe Steinfrucht von der Grösse eines Schwaneneies; sie enthält einen zweihülsigen Kern, der eine weisse Mandel umschliesst. Diese Mandeln, welche angenehm schmecken, grob zerstossen und, wie es scheint, in der Wärme zusammengepresst, bilden das Dika-Brot, welches grau aussieht und hier und da weisse Flecken zeigt; es riecht dem gerösteten Cacao und gerösteten Mehl ähnlich, schmeckt angenehm, etwas bitter und adstringirend, und fühlt sich fettig an.

---

[1]) N. Jahrb. d. Pharm. Bd. IX, S. 302. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 178.

Das Dika-Brot zeichnet sich durch seinen grossen Fettgehalt aus; nach O'Rorke[1]) giebt es 79 bis 80 Proc. festes bei 30° C. schmelzendes Fett. Oudemanns[2]) erhielt aus dem Dika-Brot durch Ausziehen mit Aether 66 Proc. Fett, welches bei 33°C. schmolz; es riecht eigenthümlich, lässt sich leicht mit Kalilauge verseifen und giebt dabei Myristinsäure und Laurinsäure, aber keine flüchtige Fettsäure.

Das Dika-Brot ist für die Eingebornen eines ihrer wichtigsten Nahrungsmittel, 1 Kilogramm desselben kostet zu Gabon $^3/_5$ bis $^3/_4$ Frank. Die Frucht des Mangabaumes könnte, ihres Fettgehalts wegen, jedenfalls bedeutende Anwendung finden. *Fe.*

Dilatometer nennt Kopp einen thermometerähnlichen Apparat, um die Ausdehnung flüssiger Körper zu bestimmen (s. Bd. II, 1, S. 569).

Silbermann[3]) nennt so ein Instrument, welches er benutzt, um die Ausdehnung eines Gemenges zweier Flüssigkeiten und damit ihre relative Menge zu bestimmen; es soll namentlich statt der gewöhnlichen Alkoholometer zur Bestimmung der Stärke von wässerigem Alkohol dienen. *Fe.*

Dilitursäure. Ein noch unvollständig untersuchtes Zersetzungsproduct des Alloxantins, im freien Zustande nicht bekannt; nach Schlieper[4]) wahrscheinlich $2\,HO . C_8HN_3O_8$; Laurent[5]) hält es für einen Nitrokörper, wofür das Verhalten der Salze allerdings spricht, und giebt ihm die Formel $C_8H_5(NO_4)N_2O_8$. Wird das mit Salzsäure eingedampfte Alloxantin mit Salpetersäure behandelt, so bleibt Allitursäure zurück; das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Abscheidung des Alloxantins wieder mit Salpetersäure versetzt und erhitzt, trübt sich beim Abdampfen, es scheidet sich ein gelblich weisser Niederschlag ab, der aus heissem Wasser umkrystallisirt gelbe prachtvoll glänzende Blättchen von saurem dilitursauren Ammoniumoxyd giebt: $NH_4O . HO . C_8HN_3O_8$; nach Laurent ist es ein Diamid der Dilitursäure $= C_8H_6(NO_4)N_3O_6 + HO$[6]). Es ist fast unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. Es wird durch Säuren nicht zersetzt, in Salpetersäure ist es unlöslich und wird dadurch nicht zerlegt, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht, durch Wasser wird es unverändert gefällt. Es ist unlöslich in Ammoniak, löst sich leicht unter Entwickelung von Ammoniak in verdünnter Kalilauge, concentrirte Kalilauge zersetzt es ohne es zu lösen, weil die Kaliverbindung in der Flüssigkeit nicht löslich ist. Es verglimmt beim Erhitzen leicht wie Zunder.

Dilitursaures Kali, neutrales, $2\,KO . C_8HN_3O_8 + 3\,HO$, (bei 100° C. getrocknet), bildet sich beim Kochen des Ammoniaksalzes mit verdünnter Kalilauge; nach Zusatz von Alkohol bis zur bleibenden Trübung scheidet sich das Salz in glänzenden citrongelben voluminösen Nadeln ab, die schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, aber in

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXXI, p. 275. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 356. — [3]) Compt. rend. T. XXVII, p. 418. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 24. — [5]) Compt. rend. T. XXXI, p. 353; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 244. — [6]) In der Abhandlung von Laurent ist die Formel der wasserfreien Ammoniakverbindung $C_8H_6N_4O_8$ gegeben, und erwähnt, dass es ein Amid ist; ist aber nach Laurent das Säurehydrat $= C_8H_5N_3O_{12}$, so muss das Imid $= C_8H_5N_3O_{12} + NH_3 - 2\,HO = C_8H_6N_4O_{10}$ sein, was auch der Formel von Schlieper entspricht.

Alkohol unlöslich sind. Beim Erhitzen verpufft das Salz und verwandelt sich unter Entwickelung von Kohlensäure und Cyansäure in cyanursaures Kali.

Dilitursaures Kali, saures, $KO . HO . C_8HN_3O_8 + HO$ (bei 100° C. getrocknet). Wird die Lösung des neutralen Salzes mit Säure versetzt, so scheidet sich das saure Salz als ein gelblich-weisses Pulver ab; es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus welcher Lösung es sich krystallinisch abscheidet. Das Salz wird durch Säuren nicht zersetzt; concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert. Beim Erhitzen verhält es sich wie das neutrale Salz.

Dilitursaures Silberoxyd, $2 AgO . C_8HN_3O_8$, wird durch Fällen des neutralen Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten; es ist ein lebhaft citrongelber Niederschlag, es explodirt beim Erhitzen fast wie knallsaures Silber. *Fe.*

Dillnit, das Muttergestein des Diaspor von Dilln unweit Schemnitz in Ungarn, von Karafiat und Hutzelmann[1]) analysirt, der Formel $2(2 Al_2O_3 . 3 HO) + 3 HO . 2 SiO_3$ entsprechend, bildet weisse, graue, grünliche, derbe, unkrystallinische, zum Theil erdige Massen mit splitterigem, unebenem oder erdigem Bruche, welche als unregelmässige Trümer am Contact zwischen Diorit und Kalkstein vorkommen und ein Zersetzungsproduct von Feldspath zu sein scheinen. Der dichte ist bisweilen schwach wachsartig glänzend und an den Kanten schwach durchscheinend. Die Abweichungen in den Analysen scheinen nach Haidinger, welcher diese Species aufstellte und benannte, von beigemengter Diaspor-Substanz herzurühren. *K.*

Dillöl, *Oleum anethi.* Das ätherische Oel von *Anethum* (*Apium*) *graveolens*, Familie der Umbelliferen. Das dem Kümmelöl und Fenchelöl ähnliche Oel ist blassgelb, wird durch das Alter mehr braun, hat den durchdringenden Geruch der Samen und süsslichen Geschmack, sein specif. Gewicht ist 0,88 bis 0,91, nach Zeller hatte altes Oel ein specif. Gewicht von 0,95. Es löst sich leicht in Alkohol oder Aether, wenig in Wasser; es siedet bei ungefähr 190° C. Eine weitere Untersuchung fehlt.

Dimagnetit, von Monroe, Orange County in New-York, von C. U. Shepard als Species aufgestellt, substantiell Eisenoxyduloxyd in rhombisch-prismatischen Krystallen, ist nach Blake[2]) Lievrit, nach J. D. Dana[3]) eine Pseudomorphose des Magneteisenerzes nach Lievrit. *K.*

Dimetaphosphorsäure s. Metaphosphorsäure 1. Aufl. Bd. VI, S. 408.

Dimorphie, Dimorphismus (von δίς zweifach und μορφη Gestalt, daher Zweigestaltigkeit). So bezeichnen wir die Erscheinung, auf welche Mitscherlich (1823[4]) zuerst aufmerksam machte, dass ein und derselbe Körper verschiedenartige Krystallform annehmen kann, die entweder nicht dem gleichen Krystallsystem angehören (rhombischer und monoklinometrischer Schwefel, Kalkspath und Arragonit, Diamant und Graphit u. a.), oder wenn dies der Fall ist, sich

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXVIII, S. 575. — [2]) Sillim. Amer. Journ. T. XIII, p. 392. — [3]) Dessen System. of min. 4. edit. T. II, p. 106. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXIV, p. 264.

krystallographisch nicht aufeinander zurückführen lassen (quadratische Titansäure als Rutil und Anatas). Dimorphie zeigt sich bei einfachen Körpern (Schwefel, Kohlenstoff, manche Metalle u. a.) wie bei zusammengesetzten (Kalkcarbonat, Eisenbisulfuret u. a.); bei letzteren kann natürlich von dimorphen Krystallen nur dann die Rede sein, wenn die Körper auch ganz die gleiche Zusammensetzung haben; so können die Verbindungen von schwefelsaurem Natron mit 7, 8 oder 10 Aeq. Wasser nicht dimorph genannt werden; das quadratische Nickelsulfat, $NiO.SO_3 + 6HO$, ist, wenn auch die Krystallform verschieden, nicht dimorph mit dem rhombischen Salz, $NiO.SO_3 + 7HO$, weil zugleich auch ihre Zusammensetzung verschieden ist.

Ob ein Körper in der einen oder der anderen Krystallform krystallisirt, hängt von verschiedenen Umständen ab, häufig von der Temperatur; so bilden sich bei 110⁰ bis 140⁰ C. monoklinometrische, bei gewöhnlicher Temperatur rhombische Schwefelkrystalle; der kohlensaure Kalk giebt bei gewöhnlicher Temperatur wie bei Glühhitze rhomboëdrischen Kalkspath, bei 100⁰ C. rhombischen Arragonit. Aehnlich verhält sich Quecksilberjodid u. a. Körper. Zuweilen hängt die Krystallform ab von der Flüssigkeit, aus welcher die Krystallisation erfolgt, oder von der Gegenwart anderer Stoffe; arsenige Säure krystallisirt aus Wasser oder Salzsäure in Octaëdern, aus einer alkalischen Flüssigkeit in rhombischen Formen mit vorherrschenden Prismenflächen. Oft bilden sich die dimorphen Formen neben einander unter scheinbar gleichen Umständen (rhombisches und octaëdrisches Antimonoxyd durch Erhitzen von Antimon an der Luft).

Die dimorphen Substanzen haben in den verschiedenen Krystallformen auch oft abweichende physikalische und chemische Eigenschaften; so zeigen sie oft Unterschiede in Farbe (Schwefel, Jodquecksilber u. a.), Härte (Diamant, Graphit), im specifischen Gewicht (Kalkspath, Arragonit, die verschiedenen Formen von Schwefel u. a.), in der Wärmecapacität (Schwefel) zeigen sie oft verschiedene optische Eigenschaften (einfache oder doppelte Strahlenbrechung; Einaxigkeit oder Zweiaxigkeit bei doppelt-brechenden Krystallen). Auch die chemischen Eigenschaften sind oft abweichend, so Schmelzpunkt, Leichtigkeit der Lösung, Leichtigkeit der Verbindung mit anderen, oder der Zersetzung durch andere Körper; bei wasserhaltenden Salzen ist verschieden die Leichtigkeit, mit der sie das Wasser abgeben.

Häufig kann ein dimorpher Körper ohne flüssig zu werden aus einer Krystallform in die andere sich umwandeln; so wird der monoklinometrische Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur allmälig zu einem lockeren bröckligen Aggregat kleiner rhombischer Krystalle; Arragonit giebt beim Erhitzen ein aus kleinen Kalkspathkrystallen bestehendes Pulver. Die Umwandlung erfolgt hier gewöhnlich von der Oberfläche aus; sie wird durch mancherlei Einflüsse oft beschleunigt: Erschütterung, Berührung mit einem harten Körper oder mit besonderen Flüssigkeiten, Einfluss von Licht, am häufigsten durch Temperaturveränderung. Die Umwandlung findet meistens allmälig, zuweilen sehr rasch und durch die ganze Masse statt; häufig lässt sie sich in keiner bekannten Weise verhindern oder nur verlangsamen; in dieser Hinsicht ist das Verhalten des Kalisalpeters bemerkbar, beim Verdampfen eines Tropfens seiner Lösung unter dem Mikroskop bilden sich zuerst rhomboëdrische sehr vergängliche neben rhombischen bleibenden Krystallen. Bei dem Ueber-

gang aus einer Krystallform in die andere verändern sich entsprechend die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Bei der Umwandlung einer Krystallform in die andere findet Bindung oder Freiwerden von Wärme statt; erfolgt die Umwandlung langsam, so ist eine Temperaturveränderung nicht bemerkbar.

Bei den einfachen Körpern (Schwefel, Kohlenstoff) entsprechen die verschiedenen Krystallformen verschiedenen allotropischen Modificationen derselben; ob die Dimorphie der zusammengesetzten Körper auf die Allotropie der Elemente zurückzuführen ist, oder von anderen Ursachen, z. B. in der verschiedenen aufgenommenen Wärmemenge abhängt, darüber fehlen die nöthigen Erfahrungen. In Bezug auf die verschiedenen dimorphen Substanzen verweisen wir auf die einzelner Körper; es kann natürlich nicht angenommen werden, dass wir schon alle dimorphen Substanzen kennen. Auch bei den natürlich vorkommenden Körpern zeigen sich vielfach Dimorphien, wo sie dann verschiedene Mineralspecies bilden: Kalkspath und Arragonit, Rutil und Anatas; Schwefelkies und Strahlkies, Bleicarbonat im Plumbocalcit und als Weissbleierz u. a. m.

Fe.

Dimorphin aus der Solfatara von Pozzuoli, von Scacchi[1]) als eine eigene Species aufgestellt und beschrieben, mit sehr complicirten orthorhombischen Krystallgestalten[2]), scheint Auripigment zu sein, was eine Analyse aufklären sollte, da sonst die Eigenschaften für dasselbe sprechen.

K.

Dinte, Tinte (von *tingere*, färben), *encre*, *ink*, kommt in den verschiedensten Farben vor und besteht entweder aus einer gefärbten nicht zu dünnflüssigen Lösung oder einer Suspension von lockeren gefärbten Niederschlägen. Nicht nur die zum Schreiben auf Papier dienenden Flüssigkeiten haben den Namen Dinte, sondern auch andere zu technischen Zwecken dienende, wie lithographische, autographische u. s. w. Wir betrachten zuvörderst die Schreibdinten:

1) Schwarze Dinte. Die Auswahl der Körper, mit welchen sich eine zum Schreiben taugliche, mehr oder weniger schwarze Flüssigkeit darstellen lässt, ist ziemlich gross. Am gewöhnlichsten enthalten sie einen Aufguss von Galläpfeln gemischt mit einem Eisensalz (Eisenvitriol); wir können unterscheiden:

a) Die Galläpfeldinte. Die leichte Veränderlichkeit der Gerbsäure in ihren Lösungen an der Luft, sowie das Uebergehen der Eisenoxydulsalze in Oxydsalze, bringen es mit sich, dass diese Dinte ein Gemisch von gerbsaurem und gallussaurem Eisenoxydul- und Oxydsalz ist. Da das gerbsaure wie das gallussaure Eisenoxydulsalz sich erst bei Einwirkung von Sauerstoff tief blau färben, und da Gallussäure Eisenoxydsalze viel dunkler färbt als Gerbsäure, was auch die Erfahrungen über die Farbentiefe der Dintenmischungen bestätigen, so folgt daraus, dass es vortheilhaft ist, entweder die Galläpfelinfusion für sich oder gemischt einige Zeit an der Luft vor dem Gebrauch stehen zu lassen.

Statt oder neben Galläpfeln werden auch wohl andere gerbsäurehaltige Substanzen, wie Blauholz, sowohl wegen seines Gerbsäure- als Farbstoffgehaltes, zugesetzt.

Um die schwarzblauen Niederschläge suspendirt zu erhalten, wird

---

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 756 u. 884.

[2]) Deutsche Geol. Ges. Bd. IV, S. 174.

die Flüssigkeit mit arabischem Gummi, auch wohl mit etwas Zucker versetzt, wodurch sie die Eigenschaft gewinnt, beim Schreiben nicht zu fliessen, und wodurch die Schrift etwas Glanz erhält.

Um dem Schimmeln der Dinte vorzubeugen, werden mehrererlei Mittel, z. B. ätherische Oele, klein gestossene Gewürznelken, einige Tropfen Karbolsäure oder (unzweckmässig) Quecksilbersublimat zugegeben. Zusatz einer Säure, z. B. Essigsäure, verzögert die Bildung des Eisenoxydsalzes, die Dinte bleibt im Gefäss dünnflüssiger, und auch etwas blasser, und dunkelt erst beim Trocknen der Schrift nach.

Der Vorschriften zur Bereitung von Galläpfeldinte sind unzählige; nachstehende geben die Gewichtsmenge der Substanzen, welche auf 1000 Gewichtstheile Wasser genommen werden.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Galläpfel	225	187	133	125	66	62	31
Eisenvitriol . . .	75	73	55	24	22	31	19
Arabisches Gummi	25	73	55	24	19	31	8

	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Galläpfel	50	174	50	60	42
Blauholz	—	—	100	20	21
Eisenvitriol	32	87	16	20	21
Kupfervitriol . . .	—	—	—	—	5
Gummi	9	43	47	20	16
Zucker	—	—	23	1000	5
Essig	125	195	—	—	—

Die Zusammensetzung der gerbsauren und gallussauren Eisensalze ist zu mangelhaft bekannt, als dass man danach das zweckmässigste Verhältniss der Bestandtheile berechnen könnte. Von den verschiedenen Vorschriften geben I. II. und III. jedenfalls zu concentrirte Dinten, IV. V. VI möchten die passendsten Verhältnisse sein, VII. wird etwas zu blass sein. Die verschiedenen Zuthaten bei VIII. bis XII. können nicht als wesentliche Verbesserungen angesehen werden; etwas Essig und Blauholzabkochung, z. B. in VIII. noch 20 Blauholz, dürften Vortheile bieten, wogegen Zucker die Dinte leicht klebend (s. Copirdinte S. 473) und Kupfervitriol, wenn auch zur Tiefe des Niederschlages beitragend, diesen schwerer, compacter und daher weniger in Suspension haltbar macht. Runge schlägt vor, die Galläpfel (4 Thle.) mit kochendem Wasser (32) zu übergiessen, zwei Monate an der Luft stehen zu lassen, damit die Gerbsäure in Gallussäure übergeht, dann auszupressen, und Eisenvitriol (2 Thle.) und Gummi (1 Thl.) zuzusetzen nebst so viel Wasser, dass die Masse 22 Thle. wiegt. In neuerer Zeit sind einige andere Dintencompositionen in Gebrauch gekommen.

b) Alizarindinte[1]). Charakteristisch ist für dieselbe ein Zusatz freier Schwefelsäure, welche die Oxydation des Eisensalzes hindert, so dass die Dinte erst dunkel wird, wenn sie in dünner Schicht auf dem Papier der Luft dargeboten wird, wo vielleicht einerseits Sättigung der geringen Menge Schwefelsäure durch basische Substanzen im Papier oder durch Ammoniak aus der Luft (Ammoniakdämpfen ausgesetzt, wird die Schrift sehr schnell schwarz) erfolgt, und zugleich dem Eisenoxydul Gelegenheit gegeben wird, theilweise in Oxyd überzugehen. Dann ist dieser Dinte gewöhnlich etwas Indigschwefelsäure oder deren Natronsalz (Indigcarmin) zugesetzt, damit die Schrift beim Schreiben nicht zu

---

[1]) Dieser Name hat nicht das Geringste mit dem Farbstoff des Krapps, Alizarin, zu thun, sondern ist lediglich aus Effectsucht hervorgegangen.

blass erscheint. Die Schrift ist anfangs grünlich und wird erst nach mehreren Stunden blauschwarz. Einige Vorschriften sind folgende: 40 Gew.-Thle. Galläpfel werden mit 112 Gew.-Thln. Wasser extrahirt, darin werden 7 Gew.-Thle. Eisenvitriol und $^1/_4$ Gew.-Thl. Oxalsäure gelöst. Gleichzeitig wird 1 Gew.-Thl. Indigo fein zerrieben in 4 Gew.-Thln. rauchender Schwefelsäure gelöst, nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt und mit etwas kohlensaurem Natron versetzt; der Niederschlag wird gesammelt, nach Entfernung der Salzlösung mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit der ersteren zugesetzt, bis das Ganze ziemlich tief blaugrün erscheint.

Leonhardi[1]) versetzt 120 Thle. Abkochung aus 42 Thln. Galläpfel und 3 Thln. Krapp mit 5,2 Thln. Eisenvitriol, 2 Thln. holzessigsaurer Eisenlösung und 1,2 Thln. Indigolösung [2]).

Elsner extrahirt 48 Gew.-Thle. Galläpfel mit 160 Gew.-Thln. Wasser; er macht eine Lösung von 4 Gew.-Thln. Indigo in 16 Gew.-Thln. rauchender Schwefelsäure, verdünnt nach 24 Stunden diese mit 160 Gew.-Thln. Wasser und setzt ihr 5 Gew.-Thle. Kreidepulver allmälig zu und giebt zuletzt 7 Gew.-Thle. Eisenspäne hinein. Ist beides gelöst, so wird filtrirt und das Filtrat mit dem Galläpfelaufguss gemischt.

c) Chromdinte. Runge schlug zuerst vor, aus Blauholz und chromsaurem Kali Dinte darzustellen. Einen Vorzug hat diese Dinte vor den Gallusdinten, dass sie nicht schimmelt und sich leichter verdünnen lässt als die gewöhnliche Dinte; sie wird aber bald zu dickflüssig, gallertartig (s. auch S. 473).

Runge nimmt 16 Gew.-Thle. Campecheholzextract (käufliches festes) auf 1000 Thle. weiches Wasser (oder eine Abkochung von 1 Thl. Blauholz auf 8 Thle. Decoct) und setzt 1 Thl. neutrales (gelbes) chromsaures Kali in Wasser gelöst zu. Göpel nimmt 24 Thle. festes Blauholzextract, 1000 Thle. Wasser und 2 Thle. einfach-chromsaures Kali.

Berzelius[3]) versetzt eine Abkochung von Galläpfeln mit vanadinsaurem Ammoniak. Diese Vanadindinte ist schwarz, leicht fliessend, weil sie keinen Niederschlag enthält; verdünnte Alkalien greifen die Dinte nicht an, Säuren machen sie blau.

d) Die schwarzviolette Rouendinte, *encre bleue rouenaise*, wird gemacht durch Kochen von 750 Gew.-Thln. Blauholz mit 6000 Thln. Wasser, 35 Thln. Alaun, 31 Thln. arabischem Gummi und 15 Thln. Kandiszucker, Stehenlassen während 2 bis 3 Tagen und Durchseihen durch ein leinenes Tuch.

Eine ähnliche Dinte erhält man durch Abkochen von 1 Pfd. Blauholz, 2 Loth Galläpfel mit 4 Loth Alaun zu $5^1/_2$ Pfd. Decoct, welches man mit 2 Loth Zucker, $^1/_2$ bis 1 Quentchen Cochenille und 1 bis 2 Quentchen Seignettesalz und etwas Gewürznelken oder Lavendelöl versetzt.

e) Dinte in Tafelform, ist von Leonhardi dargestellt worden. Er brachte 42 Thle. gute Galläpfel und 3 Thle. Krapp in etwa sechs-

[1]) Dingl. polyt. Journ. T. CXLII, S. 141. — [2]) Andere Vorschriften von Alizarindinte s. Archiv d. Pharm. T. CXXXIX, S. 167; T. CXL, S. 212; Dingl. polyt. Journ. CXXXIX, S. 447; T. CXLV, S. 77; Polyt. Centralbl. 1858, S. 426; Polyt. Centralhalle 1858, S. 45; Physikal. Lexikon, Leipzig 1858, Bd. VI, S. 367. — [3]) Wagner's techn. Jahresber. 1860, S. 517.

fache Wassermenge, der filtrirten Abkochung werden $5^1/_4$ Gew.-Thle. Eisenvitriol und 2 Thle. holzessigsaure Eisenlösung (Eisenbeize der Färber) und $1^1/_5$ Indiglösung (in Schwefelsäure mit Wasser verdünnt) zugesetzt und bei gelinder Wärme unter immerwährendem Rühren bis beinahe zur Trockne verdampft, dann Tafeln aus der teigigen Masse geformt und vollends getrocknet. Diese Tafeldinte mit 6 Thln. heissem Wasser gelöst, soll eine ganz vortreffliche Copirdinte, mit 10 bis 12 Thln. Wasser gelöst, noch ganz schöne Schreibdinte liefern.

f. Dintenpulver. Eine feste Chromdinte kann dargestellt werden aus 100 Gew.-Thln. Blauholzextract, 1 Gew.-Thl. einfach-chromsaurem Kali, $^1/_{10}$ Gew.-Thl. trockenem Indigcarmin, alles fein gerieben. Im Verhältniss von 1 Thl. zu 32 Thln. Wasser hinzugesetzt, soll dieses Pulver eine sehr gute Dinte liefern. Ein Gemenge von gestossenen Galläpfeln (4 Thle.), Eisenvitriol (2 Thle.) und Gummi arabicum (1 Thl.) wird als Dintenpulver nicht selten verkauft.

g. Als Copirdinten dienen im Ganzen mehr dickliche nicht allzu schnell trocknende oder beim Befeuchten ohne zu sehr zu fliessen wieder aufweichende klebende Flüssigkeiten. In der Regel ertheilt man denselben durch Zuckerzusatz die klebende Eigenschaft.

Eine vielfach empfohlene Vorschrift ist folgende: 4 Gew.-Thle. Blauholzextract werden in einer Mischung von 60 Gew.-Thln. Essig und 70 Gew. Thln. Wasser gelöst, 3 Thle. Eisenvitriol, 2 Thle. Alaun, 2 Thle. arabisches Gummi und 4 Thle. Zucker zugesetzt. Diese Dinte ist anfangs mehr violett wie die Rouendinte, welche ebenfalls als Copirdinte dient.

h) Unauslöschliche Schreibdinte, Sicherheitsdinte. Um den zerstörenden Einfluss von Feuchtigkeit bei langem Aufbewahren oder das Entfernen der Schriftzüge mit chemischen Mitteln (Oxalsäure, Salzsäure, Chlor) zu verhindern, werden gefärbte Substanzen in Lösung oder Suspension als Dinte gebraucht, die nicht oder nur zugleich mit dem Papier zerstört werden können. (Vorschriften zu solchen Dinten sind 1. Aufl. Bd. VII, S. 847 ausführlich besprochen.) Ellis und Elsner[1]) nehmen eine Lösung von Schellack in Borax und Wasser mit Lampenruss oder Chromoxyd versetzt.

2) Rothe Dinte. Zur Bereitung rother Dinte benutzt man Cochenille oder Rothholz (Fernambukholz). Die Anilinfarbstoffe, welche sich wahrscheinlich auch zur Dintenbereitung eignen, fanden bis jetzt hierzu keine Verwendung. Die Cochenilledinten sind die lebhafteren, aber auch die etwas theureren. Unter denselben ist unbestritten die vorzüglichste eine Lösung von reinem Carmin in starkem Aetzammoniak; dieselbe muss indessen verschlossen aufbewahrt werden.

Böttger empfiehlt auf 1 Gew.-Thl. guten Carmins 120 Gew.-Thle. starkes Aetzammoniak und $1^1/_2$ Gew.-Thl. arabisches Gummi.

Eine Cochenilledinte, die wohlfeiler, aber minder feurig ist, erhält man durch Uebergiessen von 12 Gew.-Thln. gepulverter Cochenille und 4 Gew.-Thln. kohlensaurem Ammoniak (oder Potasche) mit 32 Gew.-Thln. heissem Wasser, Digeriren und Abgiessen der klaren Flüssigkeit. Durch Zusatz von Weinstein und Zinnchlorid wird die Dinte mehr scharlachroth; von Weinstein und gleichviel Alaun carmoisinroth.

Rothholzdinten werden durch Auskochen von Fernambuk- oder

[1]) Chem. techn. Mittheil. 1859 u. 1860; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLX, S. 239.

Brasilienholz, Nüanciren derselben durch Zinnsalz oder Weinstein und Alaun und Verdicken mit arabischem Gummi erhalten.

Man kocht 4 Gew.-Thle. Fernambukholz mit etwa 60 Gew.-Thln. Wasser auf 36 Gew.-Thle. ein und filtrirt; dem Auszug setzt man $^1/_8$ Gew.-Thl. Zinnsalz und $^1/_4$ Gew.-Thl. arabisches Gummi zu.

Oder man kocht 8 Gew.-Thle. Fernambukholz nebst 2 Thln. Alaun und 2 Thln. gereinigtem Weinstein mit 120 Gew.-Thln. Wasser bis auf etwa 60 Gew.-Thle. ein und setzt 2 Gew.-Thle. arabisches Gummi und 2 Gew.-Thle. Zuckerpulver zu.

Oder man digerirt 10 Thle. Fernambukholz mit 7 Thln. concentrirtem Essig und 43 Thln. Wasser einige Tage im Wasserbade, und löst im Filtrat 5 Thle. Alaun auf.

Man empfiehlt auch Mischungen von Cochenille mit Rothholzabkochungen. Der Zusatz von wenig Weingeist, der empfohlen wird, um die Flüssigkeiten vor dem Schimmeln zu bewahren, hindert dies Uebel nicht; bei Dinten, die mit Gummi verdickt sind, ist er nicht anwendbar, er bewirkt überdies, dass die Dinten leichter fliessen.

3) Blaue Dinte. Als die beste blaue Dinte darf die Auflösung von 30 Thln. reinem Pariserblau in 4 Thln. Oxalsäure und 1000 Thln. Wasser angesehen werden, welche Stephen und Nash zuerst vorgeschlagen; Karmarsch fand, dass man reines Pariserblau nehmen müsse, und dass dessen Auflöslichkeit bedeutend erhöht werde durch vorhergegangene Digestion in Salzsäure oder Schwefelsäure und Wiederauswaschen dieser Säuren. Die Lösung des Pariserblau in wässeriger Oxalsäure bedarf eines Zusatzes von Gummi nicht, da sie leicht aus der Feder geht, nicht fliesst und rasch trocknet.

Unter Umständen ist eine mit Gummi versetzte Lösung von basischem oder löslichem Berlinerblau anwendbar.

4 Thle. Indigcarmin in 64 Thln. Wasser gelöst, mit 1 Thl. arabischem Gummi versetzt, giebt ebenfalls eine, jedoch für Stahlfedern nicht brauchbare blaue Dinte.

4) Gelbe Dinten sind sehr wenig gebräuchlich, sie sind entweder nicht sehr haltbar, wie die Safran- und Gelbbeerenlösungen, oder gefährlich, wie Operment, oder wenigstens nicht unbedenklich zu empfehlen, wie Gummiguttilösungen.

Durch Kochen von 3 Gew.-Thln. Alaun und 24 Gew.-Thln. Gelbbeeren mit 160 Gew.-Thln. Wasser und 4 Gew.-Thln. arabischem Gummi erhält man eine Flüssigkeit, die dem Zwecke ziemlich gut entspricht.

5) Grüne Dinten. Nicht sehr tiefgrün sind die Grünspanlösungen, die mit Weingeist versetzt als Dinten empfohlen werden, aber giftig sind. Um sie aus dem bläulich matteren Tone in den heller grünen überzuführen, setzt man Curcuma oder wenig Gummigutti hinzu. Eine derartige Vorschrift ist: 2 Gew.-Thle. krystallisirter Grünspan, 1 Thl. Weingeist und 8 Thle. Wasser werden fein zerrieben; es setzt sich nach einigem Stehen ein Bodensatz ab, von dem man abgiesst. Man kann den festen Rückstand nochmals mit wenig Wasser anreiben und nach einigem Stehen das Klare abgiessen. Die klaren Lösungen werden bei geringer Wärme so weit concentrirt, dass man damit schreiben kann, und nun etwas Gummiguttilösung zugesetzt.

Eine andere grüne Dinte lässt sich herstellen durch Versetzen einer Indigcarminlösung mit einer Lösung von Pikrinsäure so lange bis die gewünschte Nüance erhalten ist.

Eine grüne Dinte giebt auch die unkrystallisirte Modification des Chromalauns. Es werden 3 Gew.-Thle. doppelt-chromsaures Kali in 8 Gew.-Thln. Wasser gelöst und 1 Gew.-Thl. Weingeist zugesetzt, sodann tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt und erwärmt, bis die Flüssigkeit grünbraun geworden ist; nun verdünnt man mit 16 Thln. Wasser und setzt noch einige Tropfen Schwefelsäure zu, lässt stehen und mischt wenig arabischen Gummi bei.

6) Dinten zum Zeichnen der Wäsche. Dieselben sollen wenigstens durch Wasser, Seifenlösung, schwache alkalische Laugen oder saure Flüssigkeiten nicht zerstört werden. Die als die vorzüglichsten anerkannten Dinten zu diesem Zweck sind die silberhaltigen (s. Bd. VII, S. 171 u. 401). Eine wohlfeile Dinte zum Zeichnen der Wäsche erhält man, nach Geiseler, durch Lösen von 1 Gew.-Thl. Indigopulver in 4 Gew.-Thln. rauchender Schwefelsäure, Verdünnen mit 60 Thln. Wasser und Versetzen der Lösung mit Eisenfeile bis zur Sättigung der Schwefelsäure, Mischen der Flüssigkeit mit einer Abkochung von 32 Gew.-Thln. Galläpfeln und 16 Gew.-Thln. Blauholz in 180 Thln. Wasser, die auf 120 Thle. eingedampft worden, Zusetzen von Eisenvitriol bis die Flüssigkeit schwarz geworden, und Eintragen von 8 Gew.-Thln. arabischem Gummi nebst 4 Gew.-Thln. Zucker.

Roder[1]) löst 5 Thle. Molybdänoxyd in Salzsäure, setzt 240 Wasser, 6 arabisches Gummi und 2 Lakritzensaft zu; die mit dieser Dinte erhaltenen Schriftzüge werden nach dem Eintrocknen mit Zinnchlorürlösung befeuchtet.

Dinten, die Gold- oder Platinlösung enthalten, sind zwar zum gleichen Zweck empfohlen worden, werden aber, weil zu theuer, kaum viel Eingang in die Praxis gefunden haben.

7) Sympathetische Dinten nennt man diejenigen Mischungen, welche die Eigenschaft haben, dass die damit gemachten Schriftzüge erst unter gewissen Umständen hervortreten; meistens nichts anderes als müssige Spielerei, selbst ohne chemisches Interesse, weil als Reactionen allgemein bekannt, z. B. Schreiben mit Goldchlorid, Trocknenlassen, dann Befeuchten der Schrift mit Zinnsalzlösung, wobei sich Goldpurpur bildet, oder Schreiben mit Eisenvitriollösung und darauf Befeuchten mit Blutlaugensalzlösung, Schreiben mit Kobaltchlorür, salpetersaurem Kobaltoxydul oder mit Kupferchloridlösung, die wenig gefärbt sind, beim Erwärmen aber die erstere blau, die andere roth, die letzte gelb werden, welche Farben indess beim Liegenlassen an feuchter Luft wieder verschwinden. Schreiben mit Bleizuckerlösung, Trocknen und Benetzen mit Schwefelwasserstoffwasser, mit Stärke und Wasser und Behandeln mit Joddampf u. s. w.

8) Dinte zur Hervorbringung von Pflanzenetiquetten auf Zinkblech. Braconnot's von Böttger abgeänderte Vorschrift für diese Dinte ist: gleiche Theile essigsaures Kupferoxyd und Salmiak werden in zureichender Menge destillirten Wassers gelöst, filtrirt und mit der Flüssigkeit auf blank gescheuertes Zinkblech geschrieben. Die Züge werden bald tief schwarz und sehr fest haftend.

9) Dinte zum Bezeichnen kupferner und silberner Geräthe. Schwefelantimon mit starker Kalilauge gekocht, zum Erkalten stehen gelassen, vom abgeschiedenen Kermes abfiltrirt, ist eine zum

[1]) Polyt. Notizblatt 1856, S. 112.

genannten Zweck ganz taugliche Flüssigkeit. Namentlich Kupfer und Silber werden von der Flüssigkeit beim Schreiben damit angegriffen und die schwarzen Schriftzüge haften sehr fest. Eisen erfährt nicht die gleiche Einwirkung, daher zum Schreiben recht gut Stahlfedern gebraucht werden können. Die damit hervorgebrachten Züge auf Zinn, Blei, Zink haften nicht gut.

10) Lithographische Dinte. Zur erhabenen Manier des Steindrucks bedient man sich meist der lithographischen Dinte, einer fettigharzigen Masse, welche auf den Stein aufgetragen, die damit beschriebenen Stellen beim nachfolgenden Aetzen vor dem Angreifen der Säure schützt, und Erhabenheiten bildet, welche die Schwärze annehmen, während die nicht bezeichneten Stellen sie nicht annehmen, weil sie tiefer liegen und mit Gummiwasser getränkt sind.

Vorschriften zu einer solchen lithographischen Dinte, die wie Tusche mit Wasser angerieben eine Emulsion bilden muss, sind: Wachs 16, Schellack 12, Mastix 8, reiner Talg 6, harte Talgseife 6, Russ 4, venetian. Terpentin 1 Thl.

Oder: $3^1/_2$ Unschlitt, 6 weisses Wachs, 6 Seife, $4^1/_2$ Schellack, 3 Mastix, 1 Butter, $^1/_2$ Cautschuk in Lavendelöl gelöst, $2^1/_2$ Russ. Man mengt fein geschabt oder gestossen die festen Bestandtheile dieser Dintencomposition zuerst, bringt sie zum Schmelzen, setzt die Cautschuklösung zu und rührt während des Erwärmens um. Man zündet die Masse an, lässt sie etwa 2 Minuten lang brennen und löscht sie dann durch Auflegen eines Deckels aus. Ist sie ausgegossen, so wird sie mit dem Russ auf dem Farbereibstein zusammengerieben, aufs neue geschmolzen und durcheinandergerührt, jetzt ausgegossen und zum Erkalten stehen gelassen. Sie muss vor Staub geschützt aufbewahrt werden.

11) Autographische Dinte. Eine der vorigen ganz ähnliche Masse, mit welcher man auf Papier, das gewöhnlich einer Vorbereitung, einer besonderen Art Leimung unterworfen wird, schreibt, um die Schrift auf lithographischen Stein zu übertragen und von selbigem mehrere Abzüge nehmen zu können. Diese Dinte ist etwas weicher als die eigentliche lithographische, man fertigt sie aus trockener Seife 10, weissem Wachs 10, Schellack 5, Mastix 5, Hammeltalg 3 und Russ 3 Thln. Wenn die Schrift auf dem Stein festhaftet, was nach mehrmaligem Durchgehen unter der Presse der Fall ist, so wird das Papier durch Aufweichen in Wasser vom Stein abgelöst. *By.*

Dintenfisch s. Sepia Bd. VII, S. 839.

Diopsid, weisser Augit, grüner Augit, Alalit, Mussit, Protëit, Baikalit, Maclurëit, Salit, Salaugit, Diallag, Kokkolith zum Theil, Malakolith zum Theil, paratomer Augit-Spath, Pyrgom, Severgin, u. a. Synonyme, welche zum Theil für Augit gebraucht werden, $3RO.2SiO_3$ nach zahlreichen Analysen, worin RO wesentlich CaO und MgO ohne oder mit wenig FeO ist, entweder als eigene Species in der Augitgruppe betrachtet, oder als Varietät des Augit, zeichnet sich besonders durch deutliche und flächenreiche Combinationen aus. Derselbe krystallisirt klinorhombisch wie der Augit, seine Krystalle, aufgewachsen seltener eingewachsen vorkommend, sind oft rechtwinklig-prismatisch durch die Combination der Quer- und Längsflächen und die Prismenflächen ∞P sind meist

untergeordnet, an den Enden sind meist zahlreiche Flächen, wie die der vorderen Hemipyramide P = 131° 29′, der hinteren Hemipyramiden 2 P′ = 96° 36′, P′ = 120° 39′, die Basisfläche u. a. Die Krystalle verwachsen auch zu stengligen, schaligen und körnigen Aggregaten und sind deutlich spaltbar parallel ∞P = 87° 6′, meist weniger deutlich spaltbar parallel den Quer- und Längsflächen, die Farbe ist meist hellgrün oder grau, weiss, selbst farblos, durch Eisengehalt auch dunkelgrün, auf Krystallflächen Glasglanz, auf Spaltungs- und Absonderungsflächen derselbe perlmutterartig; durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, Härte = 5,5 bis 6,0, specif. Gewicht = 3,2 bis 3,3. Vor dem Löthrohre ist er zu weisslichem oder grauem Glase schmelzbar, in Säuren ist er unlöslich. *K.*

Dioptas, Kupfersmaragd, Achirit, rhomboëdrischer Smaragd-Malachit, *Cuivre dioptase*, $3\,CuO\,.\,SiO_3 + 3\,HO\,.\,SiO_3$[1]). Die Krystalle bilden gewöhnlich die Combination des hexagonalen Prisma R ∞ mit einem Rhomboëder 2 R′ = 95° 54′, wozu auch bisweilen noch andere untergeordnete Flächen kommen, sind vollkommen spaltbar parallel R = 126° 25′, einzeln und in Drusen aufgewachsen, smaragdgrün, zum Theil span- oder schwärzlich grün, durchsichtig bis durchscheinend, glasartig glänzend, spröde, Härte = 5,0, specif. Gewicht = 3,2 bis 3,3. Im Kolben giebt er Wasser und wird schwarz, vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, wird in der Oxydationsflamme schwarz, in der Reductionsflamme roth, giebt mit Phosphorsalz Kieselskelett und Kupferreaction, mit Soda ein Kupferkorn, ist in Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend. Er findet sich im Kalkstein des Berges Karkalinsk, 500 Werst südlich von Omsk in Sibirien, neuerdings, nach R. Maak[2]), an der Oni im Gouvernement Jenissei. *K.*

Diorit, Grünstein zum Theil, Urgrünstein, Aphanit zum Theil, ein krystallinisch körniges Gemenge, wesentlich von Feldspath (Oligoklas) und Amphibol, massig bis geschichtet und schiefrig (Dioritschiefer). Das Gemenge ist gross- bis feinkörnig, zuweilen scheinbar dicht, wo die Gemengtheile nicht mehr unterscheidbar sind, und das Gestein Aphanit heisst, bei schieferiger Bildung Aphanitschiefer. In dem krystallinisch körnigen Gemenge sind zuweilen, wie in einer Grundmasse, grössere Krystalle von Amphibol oder Oligoklas ausgeschieden und der Diorit ist dann porphyrartig (Porphyrdiorit), und geht bei verschwindendem Korne des die Grundmasse bildenden Gemenges in Dioritporphyr (Aphanitporphyr, Grünsteinporphyr) über. Specif. Gewicht = 2,76 bis 2,88. Die wesentlichen Bestandtheile sind Kieselsäure, Thonerde, Natron, Kalk, Magnesia und Eisenoxydul. Durch den Wechsel derselben in der Menge treten auch andere Minerale, wie Anorthit, Magnesiaglimmer, Albit, Orthoklas und Quarz ein, selten Augit, und es entstehen Varietäten oder Uebergänge in andere Gebirgsarten, so durch Zunahme des Amphibol in Amphibolfels und Amphibolschiefer, durch Aufnahme des Orthoklas Uebergänge in Syenit, durch Aufnahme des Glimmers der Glimmerdiorit, durch Aufnahme des

---

[1]) Nach den Analysen von Lowitz, Nov. Act. Petrop. T. XIII, p. 339, Vauquelin, Bullet. de la soc. phil. 1825, Aout 123, Hess, Pogg. Annal. Bd. XVI, S. 390, Damour, Annal. de chim et de phys. [3.] T. X, p. 485.

[2]) Petersb. Min. Gesellsch. 1852 u. 1853, S. 89.

Anorthit der Anorthitdiorit und Kugeldiorit. Bei dem letzteren, auf der Insel Corsika vorkommend, ist eine eigenthümliche kuglige Bildung bemerkenswerth, indem in dem krystallinisch-körnigen Gemenge des Anorthit und Amphibol 1 bis 3 Zoll grosse Sphäroide eingewachsen vorkommen, welche aus concentrischen Lagen von wechselndem Anorthit und Amphibol bestehen, aussen von Amphibol begrenzt sind. Der Diorit erscheint in Massen, in Stöcken, Gängen und Lagern, und enthält verschiedene Minerale eingewachsen, wie Granat, Epidot, Titanit, Magnetit, Pyrit, Fluorit, Rutil u. a. Die Gemengtheile des Diorit sind leicht zu unterscheiden, da der Amphibol, dunkelgrün bis schwarz, zwei stumpfwinklige Blätterdurchgänge hat oder nadelförmig vorkommt, der Oligoklas weiss, graulich oder grünlich weiss, seltener röthlich weiss ist, und die zwei Spaltungsflächen desselben, wenn sie überhaupt sichtbar werden, sich wenig vom rechten Winkel abweichend schneiden. Tritt Andesin oder Kalkoligoklas, Anorthit, Albit oder Orthoklas auf, so sind diese nach den respectiven Eigenschaften vom Oligoklas zu unterscheiden. *K.*

Dioscorea. Eine zu den Smilaceen gehörende Pflanzengattung, deren stärkmehlreiche Knollen in Westindien und in südlichen Gegenden als Yamswurzel zur Nahrung benutzt werden. Payen[1]) untersuchte von *D. alata* eine 11 Kilogramm schwere Wurzel (Ignamewurzel), von den Antillen stammend; sie enthielt 79,6 Proc. Wasser, und getrocknet

	in der Mitte	in dem Ende der Wurzel
Stickstofffreie Substanz . . .	85,0	74,5
Stickstoffhaltende Substanz .	9,5	16,4
Mineralische Bestandtheile .	5,5	9,0

In den Knollen von *D. bulbifera* [2]) wurden 10,5 Proc. Stärkmehl gefunden. Die Knollen von *D. Batatas* (*Igname de Chine*) sind von Fremy[3]), Boussingault und früher von Payen untersucht; die ersteren waren in Paris gezogen, die anderen stammten aus Algerien. Grouven[4]) untersuchte Knollen, die im botanischen Garten in Bonn gezogen waren. Die Knollen geben nach dem Trocknen im Wasserbade beim Zerreiben ein Pulver, welches mit Wasser angemacht einen Teig wie Weizenmehl giebt. Die frischen Knollen geben in 100 Thln:

	Fremy.	Boussingault.	Payen.	Grouven.
Stärkmehl	16,0	13,1	16,7	8,0
Eiweissartige Substanz .	1,5	2,4	2,5	1,1
Fett, Zucker u. s. w. .	1,1	0,2	0,3	6,0
Cellulose	1,0	0,4	1,4	0,7
Mineralsalze	1,1	1,3	1,9	1,1
Wasser	79,3	82,6	77,1	83,0

Die eiweissartige Substanz coagulirt erst nach langem Kochen (Fremy). Suersen[5]) hatte früher in den Knollen von *D. sativus*

[1]) Compt. rend. T. XXV, p. 182; Pharm. Centralbl. 1847, S. 797. — [2]) Pharm. Journ. Vol. VI, p. 23; Pharm. Centralbl. 1847, S. 368. — [3]) Compt. rend. T. XL, p. 128; Pharm. Centralbl. 1855, S. 138. — [4]) Chem. Centralbl. 1857, S. 686. — [5]) Scheerer's Journ. (1802) Bd. VIII, S. 600.

23 Proc. Stärkmehl, 68 Proc. Holzfaser, dann Schleim u. s. w. gefunden. *Fe.*

Diosma crenata L. Die Blätter dieser Pflanze, welche einen eigenthümlichen Stoff, Diosmin, enthalten sollen, werden als Bukkublätter bezeichnet (s. Bd. II, 2, S. 552).

Dioxylith, syn. Lanarkit.

Dipelglanz, syn. Zinkenit.

Diphanit, Diaphanit, enthält nach v. Jewreinoff[1]), 34,02 Proc. Kieselsäure, 43,33 Thonerde, 13,11 Kalk, 3,02 Eisenoxydul, 1,05 Manganoxydul, 5,34 Wasser, in den Smaragdgruben des Urals unweit Catharinenburg mit Chrysoberyll, Smaragd und Phenakit vorgekommen, hexagonale Prismen mit der Basisfläche bildend, vollkommen spaltbar parallel der letzteren, auch derb, in krystallinisch körnig-blätterigen Aggregaten; weiss, senkrecht gegen die Hauptachse gesehen bläulich, glasartig glänzend, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig, durchsichtig senkrecht auf die Hauptachse gesehen, undurchsichtig parallel derselben gesehen, ausser in sehr dünnen Blättchen. Härte = 5,0 bis 5,5; specif. Gewicht = 3,04 bis 3,07. Im Kolben erhitzt, giebt er Wasser, vor dem Löthrohre wird er opak, schwillt an, blättert sich und schmilzt zu blasenfreiem Email, giebt mit Phosphorsalz ein klares Glas mit Kieselskelett, das beim Abkühlen gelblich wird, mit Borax ein heiss klares, kalt gelbliches Glas, mit wenig Soda ein blasiges, an der Oberfläche dunkles Glas, mit mehr Soda ein unschmelzbares, von Mangan gefärbtes Email. *K.*

Diplobas, syn. Alstonit.

Diploit, syn. Latrobit.

Dippel's Oel, gereinigtes Hirschhornöl oder gereinigtes Thieröl, *Oleum animale Dippelii*, *Ol. cornu cervi rectificatum.* Der Arzt und Chemiker Dippel (geb. 1673) bereitete dieses von ihm als Arzneimittel gerühmte Oel, indem er das rohe oder stinkende Thieröl (*Oleum cornu cervi foetidum*) ohne allen Zusatz so oft rectificirte, bis kein schwarzer Rückstand mehr blieb, wozu sehr viele, wenigstens funfzehn Destillationen gehören.

Das nach dieser Methode erhaltene Oel ist farblos, stark lichtbrechend, hat einen nicht unangenehmen zimmtähnlichen Geruch, es schmeckt brennend, hintennach süsslich, etwa wie ein Gemenge von Pfeffer und Zimmt, und hat ein specif. Gewicht von 0,865. Dieses Oel färbt sich bei längerem Aufbewahren wieder gelb, schneller im Licht als im Dunkeln; der flüchtigste Antheil dieses Oels färbt sich, nach Klauer, weniger leicht.

Die meisten Pharmacopöen haben die ursprüngliche Vorschrift von Dippel in der Weise geändert, dass das rohe Thieröl mit Zusatz von Sand, Kalk oder auch von Wasser rectificirt wird, um leichter ein klar bleibendes Product zu erhalten. Das durch Rectificiren mit Wasser erhaltene Thieröl ist sehr dünnflüssig, hat einen penetranten

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 554.

unangenehmen Geruch und einen widerlichen brennenden Geschmack, sein specif. Gewicht ist etwa 0,75.

Das Dippel'sche Oel ist ein wechselndes Gemenge verschiedenartiger Substanzen, wechselnd nach seiner verschiedenen Bereitungsweise; es enthält hauptsächlich Kohlenwasserstoffe wie Benzol, oder, nach Klauer[1]), Eupion, Kapnamor u. a. mit flüchtigen Basen, denn mit Aetzkali erwärmt, entwickelt es Ammoniak (s. die Bestandtheile unter Thieröl). *Fe.*

Dipyr, Schmelzstein, *Leucolithe de Mauléon*, nach Delesse[2]) 55,5 Proc. Kieselsäure, 24,8 Thonerde, 9,4 Natron, 9,6 Kalk und 0,7 Kali enthaltend, von Mauléon und Castillo in den Pyrenäen, theils in einem Schiefer, theils in Kalk eingewachsen, kleine Krystalle bildend, welche quadratische oder achtseitige Prismen bilden, unvollkommen ausgebildet und abgerundet sind, mit Blätterdurchgängen wie bei Wernerit, und mit muschligem und splittrigem Bruche. Weisslich, röthlich, schwach glasglänzend, an den Kanten durchscheinend, Härte = 5,5, specif. Gewicht = 2,63 bis 2,65. Vor dem Löthrohre wird er undurchsichtig und schmilzt mit geringem Aufwallen zu weissem blasigen Glase; von Säuren wird er als Pulver schwer angegriffen. *K.*

Disacron, Disacryl, Disacrylharz. Zersetzungsproducte des Acroleïns (s. Bd. I, S. 160 und 161).

Diskrasit, syn. Antimonsilber.

Dispersion, syn. Farbenzerstreuung s. Farbe.

Dissolution s. Auflösung.

Disterrit, syn. Brandisit.

Disthen, Cyanit, Rhäticit, Sapparit, Sapphirspath, blauer Schörl, prismatischer Disthenspath, Kyanite, Disthène, Sappare, $3\,Al_2O_3 \,.\, 2\,SiO_3$ nach mehrfachen Analysen[3]). Der Disthen bildet meist in Glimmerschiefer und Quarz eingewachsene lange breite Krystalle, strahlige, langblätterige, schalige, stenglige bis fasrige Aggregate. Die an den Enden meist unvollständigen anorthischen Krystalle bilden Prismen $\infty P = 106^0\,15'$, woran ein Flächen-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 142.

[2]) Annal. des min. [4.] T. IV, p. 614.

[3]) Des vom St. Gotthard nach Saussure, Observ. sur la phys. T. XXXIV, p. 213; Laugier, Annal. du Mus. T. V, p. 17; nach Klaproth, dessen Beitr. Bd. V, S. 10; nach Arfvedson, K. Vet. Acad. Handl. 1821, p. 149; nach Vanuxem, Annal. des min. [3.] T. I, p. 175; nach Rosales, Pogg. Annal. Bd. LVIII, S. 160; nach Marignac, Annal. de chim. et de phys. T. XIV, p. 49, des von Röraas in Norwegen nach Arfvedson, K. Vet. Akad. Handl. 1821, p. 150; nach A. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 166; des von Chesterfield in Massachusetts nach Vanuxem, Annal. des min. [3.] T. I, p. 175; des vom Greiner im Zillerthale in Tirol nach F. Jacobson, Pogg. Annal. Bd. LXVIII, S. 416; nach Beudant, Annal. des. min. [2.] T. V, p. 310; des aus dem Pfitschthale in Tirol nach A. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 166; des von der Saualpe in Kärnthen nach Köhler, Rammelsb. Handb. d. Mineralchem. S. 557; des von Elfdalen in Wermland nach J. Igelström, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 819; des von Heräjoki in Finland nach Modeen, Arppe Undersöknigår p. 44; des aus der Grafsch. Sinclair in Nord-Carolina nach G. J. Brush und J. L. Smith, Sillim. Amer. Journ. T. XVI, p. 371.

paar an Breite meist überwiegend ist, auch mit schmalen Quer- und Längsflächen, häufig Berührungszwillinge, nach der breiten Prismenfläche, selten Kreuzzwillinge; sind vollkommen nach den breiten, deutlich nach den schmalen Prismenflächen und nach den Basisflächen spaltbar, haben parallel den letzteren häufig Sprünge. Der Disthen ist farblos, häufig blau, auch grün, gelb, braun, roth, grau, glasartig glänzend, auf den vollkommenen Spaltungsflächen perlmutterartig, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, spröde; hat die Härte = 5,0 bis 7,0, das specif. Gewicht = 3,7 bis 3,5. In Säuren ist er unlöslich, vor dem Löthrohre unschmelzbar, mit Kobaltsolution geglüht, wird er blau, mit Borax schmilzt er schwierig zu klarem Glase, mit Phosphorsalz giebt er ein Kieselskelett. *K.*

Ditetryl von Berzelius, syn. Butylen (s. Bd. II, 2, S. 586).

Dithionsäure s. unter Schwefelsäure (1. Aufl. Bd. VII, S. 476).

Diuret, syn. Biuret (s. Bd. II, 2, S. 1).

Divi-divi, Libidibi[1]). Die Schalen von *Caesalpinia coriaria* Willd. werden von Südamerika in den Handel gebracht, sie sind dunkelbraun aufgerollt und halten wenige flache Samen. Die äussere Rinde der Schale enthält viel Gerbstoff, aber auch fertig gebildete Gallussäure; der Gerbstoff giebt bei der trockenen Destillation leicht Pyrogallussäure (Stenhouse). Die Dividivischoten werden wegen ihres grossen Gehalts an Gerbstoff jetzt vielfach zum Gerben wie zum Schwarzfärben verwendet; sie sollen so gutes Leder geben wie Eichenlohe, und etwa 6mal mehr Gerbstoff enthalten als diese.

Docimasie (von δοκιμάζειν, prüfen). Probirkunst nennt man wohl den Theil der Chemie, der sich speciell mit der Prüfung der Erze auf ihren Gehalt an Metallen beschäftigt (s. Probiren, Bd. VI, S. 657).

Döglal wäre, nach Scharling, die problematische dem Aethal (Cetyloxydhydrat) entsprechende Verbindung des Döglingoxyds, also Döglingoxydhydrat.

Döglingoxyd, Döglingsäure, s. Döglingthran.

Döglingthran, Thran von *Balaena rostrata* stammend, welches Thier auf den Faröern „Dögling" genannt wird. Dieser Thran, von Scharling untersucht, hat bei 20° C. ein specif. Gewicht von 0,868, bei 11° C. = 0,881, bei + 8° C. wird er trübe, bei 0° C. scheidet sich krystallinisches Fett ab; reichlicher bei — 8° C.

Der Thran enthält 79,9 Kohlenstoff auf 13,4 Wasserstoff und besteht der Hauptmasse nach aus döglingsaurem Döglingoxyd, enthält daneben nur geringe Mengen Glyceride (s. unten); er löst sich in 2 Thln. kochendem absoluten, in 22 Thln. schwachem Alkohol; durch salpetrige Säure wird er dunkler und allmälig fest; an der Luft absorbirt er Sauerstoff, wird schwerer (specif. Gewicht = 0,94), dickflüssiger, und trocknet zuletzt ein.

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. XCVI, S. 316.

Dieser Thran ist ein Gemenge verschiedener Fette; lässt man ihn längere Zeit bei — 8° C. stehen, so trennt er sich in flüssiges Oel, und in ein bei 24° C. schmelzendes Fett, welches ein wenig Wallrath enthält, beim Verseifen eine trübe Seife giebt, in welcher eine geringe Menge einer Fettsäure, $C_{20}H_{20}O_4$, enthalten ist.

Durch Auflösen in kochendem Alkohol, Behandeln des sich beim Erkalten abscheidenden Theiles mit Wasser, Kohle und Chlorcalcium, wird der Thran geruchlos erhalten; sein specif. Gewicht ist dann bei 13° C. = 0,873, bei 20° C. = 0,868. Der Thran enthält kein Jod und wenig Glycerinverbindungen. Beim Verseifen mit Bleiglätte bildet sich hauptsächlich ein in Aether lösliches, und weniger von einem darin unlöslichen Bleisalz.

Das letztere enthält ein Gemenge von einem bei 49° C. schmelzenden Körper mit einer geringeren Menge einer bei 100° C. ohne zu schmelzen sich zersetzenden Substanz. Das in Aether lösliche Bleisalz giebt beim Zersetzen mit Säure die gelbe Döglingsäure, $HO . C_{38}H_{35}O_3$, die in die Oelsäurereihe gehört, bei 16° C. vollkommen klar und flüssig ist, etwas über 0° C. fest wird; sie röthet Lackmus, bildet eine flüssige Aethylverbindung, $C_4H_5O . C_{38}H_{35}O_3$, und ein krystallinisches Barytsalz, $BaO . C_{38}H_{35}O_3$, welches sich in kochendem Alkohol löst und bei 100° C. noch nicht schmilzt.

Bei der trockenen Destillation bildet sich eine grosse Menge einer farblosen Flüssigkeit, ein Gemenge von mehreren fetten Säuren (darin auch flüchtige Fettsäuren, wie Buttersäure) mit vielen Kohlenwasserstoffen. Bei der Reinigung durch Behandeln mit kohlensaurem Natron, Wasser, Rectificiren für sich, Behandeln mit Kalium und neuer Rectification erhält man einen farblosen flüssigen Kohlenwasserstoff, $C_{24}H_{24}$, von starkem gewürzhaften Geruch, dessen Dampf eine Dichtigkeit = 5,8 hatte (entsprechend 4 Volumen Dampf). Nach Scharling's Ansicht wäre dieser Kohlenwasserstoff durch Zerlegung des in dem Thran enthaltenen Döglingoxyd, $C_{24}H_{25}O$, entstanden. Der mit salpetriger Säure behandelte und dadurch erstarrte Thran lässt sich durch Behandeln mit Weingeist trennen in eine rothgelbe flüssige leicht lösliche Substanz und in eine farblose krystallisirbare weniger leicht lösliche Masse, die beide weiter nicht untersucht sind[1]). *Fe.*

Doggert s. Birkentheer **Bd. II, 1, S. 1104.**

Dolerit, Flötzgrünstein, basaltischer Grünstein, Graustein, Mimesit, Mimose, Trapp zum Theil, krystallinisch-körniges Gemenge von Feldspath (Labradorit) und Augit mit etwas titanhaltigem Magneteisenerz, meist klein- und feinkörnig bis dicht, selten grosskörnig, massig, auch mit säulen-, platten- und kugelförmiger Absonderung. Durch grössere ausgeschiedene Augit- oder Labradoritkrystalle wird er auch porphyrartig, durch Blasenräume mandelsteinartig, bisweilen ist er auch porös. Specif. Gewicht = 2,75 bis 2,99. Der Labradorit, welcher in der Regel vorherrscht, bildet tafelartige oder langgestreckte Individuen, auf deren vollkommenen Spaltungsflächen sich oft die Zwillingsstreifung erkennen lässt, ist weiss, grau, gelblich oder bräunlich, der Augit bildet prismatische oder körnige In-

---

[1]) Aus Trier's Arch. for Pharm. og techn. Chem. T. I; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 257; Pharm. Centralbl. 1848, S. 321.

dividuen mit glänzendem muschligem Bruche und schwarzer oder dunkelgrüner Farbe, das titanhaltige Magneteisenerz, welches auch bisweilen ganz zu fehlen scheint, bildet schwarze magnetische, metallische Körnchen, Blättchen, bisweilen Octaëder. Die wesentlichen Bestandtheile sind Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Oxyd, wozu auch noch kleine Mengen von Natron und Kali kommen, auf geringe Mengen stellvertretender anderer Feldspathe hinweisend. Durch Zersetzung enthalten sie auch bisweilen Wasser und Kohlensäure. Die Mandelräume sind mit Zeolithen bedeckt oder leer, die kleinen Poren oder Blasen des porösen enthalten bisweilen eine bolartige Substanz oder sind leer. Dem Basalte verwandt, unterscheiden sie sich bei ähnlichem Aussehen durch den Mangel an Olivin. Die Dolerite bilden als Eruptivgestein mächtige Massen, Ströme, Gänge, Lager und Decken; sie verwittern im Allgemeinen ziemlich leicht. *K.*

Dolomit s. Bitterkalk.

Doma, eine kürzere Benennung für horizontales oder schiefes Prisma im Gegensatze zu Prisma, wenn dieser Name ausschliesslich für verticale Prismen gebraucht wird. Die kürzere Benennung wird jedoch nur bei rhombischen und rhomboidischen Prismen gebraucht, überhaupt in den Krystallsystemen, in welchen von den verticalen Prismen noch andere zu unterscheiden sind. *K.*

Domeykit, Arsenikkupfer, Weisskupfer, *Arséniure de cuivre*, $Cu_6 As$, nach Domeyko[1]) des von Calabrazo in der Provinz Coquimbo und des von der Grube San Antimonio im District Copiapo in Chile, und nach F. Field[2]) des aus dem Districite von Copiao. Das derb, eingesprengt und in Trümern vorkommende Mineral hat muschligen bis unebenen Bruch, zinnweisse Farbe, Metallglanz, ist undurchsichtig, läuft gelb und bunt an, hat die Härte = 3,5 und ist vor dem Löthrohre leicht schmelzbar, starken Arsenikgeruch entwickelnd. Ein ähnliches Mineral von Michipicoten Island im Oberen See, von röthlich weisser bis bronzegelber Farbe, mit dem specif. Gewicht = 7,35 bis 7,40, ist nach T. S. Hunt[3]) wohl ein Gemenge von Domeykit und Nickelin. Als ein Zersetzungsproduct des Domeykit wird der Condurrit angesehen. *K.*

Domit s. Trachyt.

Donarerde, Donarium. Bergemann[4]) fand in dem Orangit, einem neuen im Zirkonsyenit von Brevig in Norwegen sich findenden Mineral, ein Oxyd, welches er der Zirkonerde und Thorerde ähnlich, aber dennoch davon verschieden hielt; er nannte das Oxyd Donaroxyd oder Donarerde (nach dem germanischen Gott Donar, dem Nordischen Thor) und das Metall Donarium. Spätere Untersuchungen von Bergemann selbst, von Berlin und von Damour lassen keinen Zweifel, dass Donarerde identisch mit Thorerde ist; Bergemann

[1]) Annal. des min. [4.] T. III, p. 7. — [2]) Sillim. Amer. Journ. T. XXV, p. 406.
[3]) Sillim. Amer. Journ. T. XXIX, p. 377.
[4]) Bergemann, Pogg. Annal. Bd. LXXXII, S. 561; Bd. LXXXV, S. 558; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 267; Bd. LXXXIV, S. 239. — Berlin, Pogg. Annal. Bd. LXXXVII, S. 608; Pharm. Centralbl. 1852, S. 444. — Damour, Compt. rend. T. XXXIV, p. 686; Pharm. Centralbl. 1852, S. 443.

meint, dass sie ganz reine Thorerde, die früher als rein betrachtete Thorerde, aber noch unrein sei; nach Berlin ist Bergemann's Donarerde eine Thorerde, welche eine geringe Spur Uran- und Eisenoxyd, Vanadinsäure, Zinn und vielleicht auch etwas Molybdänsäure enthalte. *Fe.*

Donaukiesel ist geschiebeartig vorkommender Glasquarz (Bergkrystall), benannt nach diesem Vorkommen (wie die Rheinkiesel). *K.*

Donium. Richardson glaubte (1836) in dem bei Aberdeen vorkommenden Davidsonit ein neues Oxyd entdeckt zu haben; er nannte das Element nach dem lateinischen Namen des Fundorts des Minerals (Aberdonia) Donium; spätere Untersuchungen zeigten, dass das Oxyd unreine Thonerde (Beryllerde und Spuren Eisenoxyd haltend) sei. *Fe.*

Donnerkeile, Donnersteine, Trivialname der kalkigen Belemnitenscheiden. *K.*

Doppelsalz. Ein Salz, welches zwei Basen mit einer Säure vereinigt oder eine Base mit zwei Säuren verbunden enthält (s. Salz, 1. Aufl. Bd. VII, S, 212).

Doppelselensilber, Riolith, $AgSe_2$ [1]), soll geschmeidige bleigraue sechsseitige Tafeln bilden und zu Tasco in Mexico vorkommen. *K.*

Doppelspath s. Kalkspath.

Dopplerit wurde von W. Haidinger[2]) eine eigenthümliche Substanz, lagerweise im Torf der äusseren Kainisch bei Aussee im Salzkammergut vorkommend, genannt. Derselbe ist gallertartig, elastisch wie Cautschuk, bräunlich schwarz, an den Kanten durchscheinend, wenig glänzend, sehr weich und hat das specif. Gewicht = 1,089. In freier Luft verliert er rasch viel Wasser und zerfällt in schwarze starkglänzende, scharfkantige, dem Gagat ähnliche spröde Stückchen, Härte = 2,0 bis 2,5 und das specif. Gewicht = 1,466. In diesem Zustande verglimmt der Dopplerit nur allmälig, weisse Asche hinterlassend. Schrötter fand in 100 Thln. 48,06 Kohlenstoff, 4,98 Wasserstoff, 1,03 Stickstoff und 40,07 Sauerstoff; bei 18° C. in der frischen Substanz 66,22 und bei 100° C. 78,5 Proc. Wasser. In Alkohol und Aether ist der Dopplerit unlöslich, dagegen in Aetzkali bis auf einen geringen Rückstand löslich. Dieselbe Substanz soll auch, nach v. Tschudi[3]), in Torflagern beim Bade Gonten bei Appenzell vorkommen. Aehnlich scheint eine von Gümbel[4]) beschriebene Substanz aus dem Torf von Berchtesgaden zu sein, wogegen die von J. Deicke[5]) als Dopplerit von Hägnetswyl im Canton St. Gallen beschriebene Substanz nicht damit übereinstimmt. *K.*

Dornstein. Der beim Gradiren der Salzsoole auf den Dornwänden sich absetzende steinartige Ueberzug (s. Kochsalz Bd. IV,

[1]) Del Rio, Beudant traité T. II, p. 535. — [2]) Wien. Akad. Bd. II, S. 287. — [3]) Wien. Akad. Bd. II, S. 274. — [4]) Jahrb. f. Min. v. Leonh. 1858, S. 278. — [5]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. Bd. XVII, S. 383.

S. 423), zuweilen hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk, häufig aus schwefelsaurem Kalk bestehend.

Nachstehende Tabelle giebt die Analysen verschiedener Dornsteine. 1 und 2 erster und letzter Dornstein der Saline von Moutiers (nach Berthier); 3 bis 13 Dornstein von den Salinen der Provinz Sachsen, von Heine[1]) untersucht; 3 bis 5 von Schönebeck; 6 und 7 von Kösen; 8 und 9 von Dürrenberg; 10 und 11 von Kötzschau; 12 und 13 von Teuditz (und zwar sind hier auch immer die aufeinander folgenden Dornsteine gegeben.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Kohlensaurer Kalk	6,6	—	83,5	1,5	0,9	1,2	0,3	0,6	0,1	1,0	—	0,1	—
Kohlens. Magnesia	—	—	1,7	0,3	0,2	—	—	0,1	0,07	0,01	—	0,4	—
Schwefelsaurer Kalk	93,3	99,7	3,5	95,3	96,1	97,9	98,0	97,4	98,8	97,9	98,8	96,3	96,4
Schwefels. Magnesia	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	0,3	0,2	1,9
Schwefesaures Kali	—	—	0,9	0,7	0,6	0,2	0,3	0,6	0,4	0,2	0,2	0,5	0,4
Schwefels. Natron	—	—	2,3	0,1	0,3	—	—	0,2	—	—	—	0,6	0,8
Sehwefels. Thonerde	—	—	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—
Chlorkalium	—	—	—	—	—	0,03	0,1	—	—	—	—	—	—
Chlornatrium . . .	0,05	0,2	2,9	1,7	1,3	0,1	0,8	0,1	0,4	0,3	0,3	0,1	0,2
Chlormagnesium . .	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	—	2,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	—	—	—	Spur	0,1
Thonerde	—	—	0,5		—	—	—	—	—	—	—		
Kieselerde	—	—	2,5	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1

Fe.

Dostenöl, *Oleum origani.* Man unterscheidet das cretische und das gewöhnliche Dostenöl.

Das cretische Dostenöl, Spanisch-Hopfenöl, *Ol. origani cretici* (von *Origanum smyrnaeum* L.[2]), ist braun, dünnflüssig, von starkem gewürzhaften Geschmack und 0,946 specif. Gewicht.

Das gemeine Dostenöl, *Oleum origani vulgaris*, durch Destillation von *Origanum vulgare* L.[3]) mit Wasser erhalten, ist dünnflüssig, frisch bereitet blassgelblich, gewöhnlich ist es strohgelb bis gelbbräunlich; es riecht milde gewürzhaft, meistens thymianartig; es schmeckt gewürzhaft, zuweilen bitterlich scharf; hat ein specif. Gewicht von 0,87 bis 0,90 bei 18°C. Durch Rectification erhielt Kane ein Oel, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{40}H_{32}O$ entspricht, von 0,867 specif. Gewicht, dessen Siedepunkt bei 160°C. lag.

Mit Jod zusammengebracht, zeigt das gewöhnliche Dostenöl starke Erhitzung. Nach Zeller löst sich reines Oel in absolutem Alkohol in jedem Verhältniss, in weniger als 24 Thln. gewöhnlichem Alkohol von 0,85 löst es sich nicht völlig klar auf, und scheidet in der Wärme gelöst beim Erkalten eine harzähnliche Substanz ab. Das käufliche Oel löst sich schon in 9 Thln. Alkohol vollständig auf (Zeller). *Fe.*

Dotter s. Ei.

Doubliren, syn. **Plattiren**, 1ste Aufl. Bd. VI, S. 609.

---

[1]) Karsten, Archiv f. Mineralogie Bd. XIX. S. 326. — [2]) Nach Zeller giebt ein Pfund trockenes Kraut nach den verschiedenen Autoren 20 bis 120 Gran ätherisches Oel. — [3]) Von einem Pfunde trockenen blühenden Krautes soll 9 bis 180 Gran Oel erhalten sein; Zeller erhielt 30 Gran, Juch 60 Gran.

Dracenin, syn. Draconin.

Drachenblut. Ein wegen seiner rothen Farbe so benanntes Harz, welches aus verschiedenen Bäumen theils freiwillig, theils nach gemachten Einschnitten ausfliesst. Man unterscheidet im Handel drei Sorten Drachenblut von verschiedenem Ursprung: 1) Ostindisches Drachenblut, welches sich auf den reifen Früchten und zwischen den Deckblättern mehrerer Palmen aus der Gattung *Calamus* (*C. Rotang*, *C. petraeus*, *C. Draco*) findet. 2) Amerikanisches Drachenblut, aus Einschnitten von *Pterocarpus Draco* L. (in Westindien einheimisch) erhalten. 3) Canarisches Drachenblut von *Dracaena Draco*.

Das Drachenblut kommt gewöhnlich in mit Schilf umwickelten Stangen zu uns, zuweilen erhält man es in rosenkranzförmig aufgereihten Körnern oder auch wohl in Kuchen.

Das Drachenblut ist dunkelrothbraun, undurchsichtig, geruch- und geschmacklos, spröde, es giebt zerrieben ein zinnober- oder carmoisinrothes Pulver. Das reine Drachenblut löst sich leicht mit schön rother Farbe in Alkohol, auch in Aether, in ätherischen und fetten Oelen. Auch Alkalien lösen es mehr oder weniger vollständig.

Das Drachenblut, von verschiedenen Pflanzen stammend, hat unzweifelhaft verschiedene Bestandtheile; und wahrscheinlich sind die einzelnen Harze des Handels Gemenge verschiedener Verbindungen. Nach Johnston[1]) entspricht der in Alkohol und Aether lösliche Theil des Drachenbluts in Kuchen der Formel $C_{40}H_{20}O_8$.

Herberger[2]) fand in 100 Thln. Drachenblut in Körnern: 90,7 rothes amorphes saures Harz (von ihm Drachenblutstoff oder Draconid genannt), 2,0 fette durch kalten Aether ausziehbare Substanz, 3,0 Benzoësäure, 3,7 phosphorsauren Kalk und 1,6 oxalsauren Kalk.

Die alkoholische Lösung des Drachenbluts wird durch verschiedene Metallsalze roth oder violett gefällt (Herberger). Auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure wird die alkoholische Lösung des Drachenbluts gelb, auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann eine gelbe oder röthliche Verbindung der Säure mit dem Harz ab; diese Verbindung löst sich in geringer Menge in Wasser mit gelber Farbe, durch Alkalien wird sie roth. Melandri[3]) hielt das mit Schwefelsäure oder Salzsäure verbundene Harz für ein Alkaloid, und nannte es Draconin (Dracenin) oder Dracin.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird Drachenblut zersetzt; bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht bildet sich Oxalsäure; wird die Salpetersäure zuvor mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, so bildet sich beim Erhitzen mit dem Harz Nitrobenzoësäure neben einer nicht flüchtigen Säure (Blumenau[4]).

Die Producte der trockenen Destillation von Drachenblut sind von Glénard und Boudault[5]) untersucht, beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt das Harz, und es destillirt bis 210° C. ein wenig saures Wasser über, das etwas Aceton und Benzoësäure enthält; bei steigender Temperatur bläht das Harz sich auf, es entwickelt sich Kohlen-

---

[1]) Philosoph. Transact. 1839, p. 134; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 145. — [2]) Buchner's Repert. Bd. XXXVII, S. 17; Bd. XL, S. 138. — [3]) Brandes' Archiv (1828) Bd. XXV, S. 193. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 127. — [5]) Compt. rend. T. XVII, p. 503; T. XIX, p. 505; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 111; Bd. XXXIII, S. 459.

säure und Kohlenoxyd, es bildet sich Wasser und es entweichen dicke weisse Dämpfe, welche sich mit einer röthlich schwarzen Flüssigkeit in der Vorlage verdichten. Das ölige Destillat enthält zwei Kohlenwasserstoffe, Dracyl und Draconyl, von Glénard und Boudault; nach Hofmann ist das Dracyl mit Toluol (s. d. Art.), das Draconyl mit Metastyrol (s. d. Art. Bd. VII, S. 389) identisch. Ausserdem wird Benzoësäure erhalten und ein flüssiges sauerstoffhaltendes farbloses Oel, welches schwerer als Wasser ist, sich nicht darin, aber in Aether und Alkohol löst und bei 200° C. siedet; bei Einwirkung von Kali giebt dieses Oel Benzoësäure und eine andere nicht näher untersuchte Verbindung.

Das Drachenblut wird selten wohl als Arzneimittel, hauptsächlich zum Färben von Harzfirnissen angewendet. Es soll zuweilen gefälscht vorkommen, aus einem Gemenge verschiedener Harze bestehend, das mit Sandelholz roth gefärbt ist (Landerer[1]). *Fe.*

Dracin, Draconin von Melandri, s. unter Drachenblut.

Draco mitigatus, syn. Calomel.

Dracol, von Laurent, syn. Anisol (s. Bd. II, 1, S. 12).

Draconid von Herberger, s. unter Drachenblut.

Draconsäure, syn. Anisylsäure (s. Bd. II, 1, S. 19).

Draconyl, Zersetzungsproduct des Drachenblutes, nach Blyth und Hofmann identisch mit Metastyrol (s. d. Art. Bd. VII, S. 389).

Dracyl, Zersetzungsproduct des Drachenblutes, nach Hofmann identisch mit Toluol (s. d. Art.).

Dragomit, Dragonit, syn. Bergkrystall.

Dragonöl, syn. Esdragonöl.

Dragonsäure, syn. Anisylsäure (s. Bd. II, 1, S. 19).

Dragonyl, Dragonylchlorür, von Laurent, s. Estragonöl.

Drainirung[2]). Das Drainiren des Bodens mittelst unterirdischer in offenen Gräben ausmündender Canäle, welche in der neueren Zeit vorzugsweise aus vor einander gelegten gebrannten Thonröhren hergestellt werden, bezweckt, den Boden von einem der Vegetation schädlichen Uebermaass von Wasser zu befreien. Es wird dadurch theils der Spiegel des etwa vorhandenen Grundwassers gesenkt, theils, was namentlich für die schwereren Bodenarten von Wichtigkeit ist, das Durchsickern der atmosphärischen Niederschläge befördert. Indem das Wasser, bis auf den von dem Boden in Folge der Capillarattraction festgehaltenen Theil als solches abläuft, trägt die Wärme, welche sonst zur Ver-

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXII, S. 177; Pharm. Centralbl. 1850, S. 863.

[2]) Wolff, die naturgeschichtlichen Grundlagen des Ackerbaues 3. Aufl. S. 781. — L. Vincent, die Drainage, deren Theorie und Praxis — Eine Zusammenstellung sämmtlicher Untersuchungen und Erfahrungen über Drainirung seit dem Jahre 1853 findet sich in den landwirthschaftlichen Jahresberichten des „Journal für Landwirthschaft“ von Henneberg.

dunstung desselben erforderlich gewesen wäre, jetzt zur Erwärmung des Bodens bei (vergl. Schübler's Versuche über das Verhalten der Bodenarten gegen Wärme Bd. II, 2, S. 221 in Artikel „Boden"); an die Stelle des Wassers tritt atmosphärische Luft, die durch ihren Gehalt an Kohlensäure und Ammoniak den Boden bereichert und die organischen und mineralischen Bodenbestandtheile in assimilirbare Pflanzennährstoffe überführt. Das abfliessende Drainwasser (Analysen desselben s. a. a. O. S. 237) enthält in Folge der absorbirenden Eigenschaften der Ackererde (das. S. 228) nur höchst geringe Mengen von werthvollen Bestandtheilen. Auch die Befürchtung, dass drainirter Boden in trockener Jahreszeit stärker austrocknen möchte, als nicht drainirter, ist durch die allgemeine Erfahrung und durch besondere Untersuchungen von Peters[1]) widerlegt. *H.*

Dréeït, syn. **Dréelit**.

Dréelit, $CaO.SO_3 + 3BaO.SO_3$, nach Dufrénoy[2]) von den Halden der verlassenen Bleigrube de la Nussière, unweit Beaujeu im Departement der Saone und Loire, von Quarz, Halloysit und Calcit begleitet, soll rhomboëdrisch krystallisiren, R = 23 bis 24°, und parallel diesem Rhomboëder spaltbar sein. Weiss, äusserlich matt, innen perlmutterartig glänzend, Härte = 3,5, specif. Gewicht = 3,2 bis 3,4. Vor dem Löthrohre zu weissem blasigen Glase schmelzbar. Ausser den in der Formel angegebenen Bestandtheilen enthielt dieses Mineral 8 Proc. kohlensauren Kalk, 9,7 Kieselsäure, 2,4 Thon, 1,5 Kalk, 2,3 Wasser, vielleicht in Folge von Beimengungen. *K.*

Drehungsbogen, Drehungsvermögen moleculares, s. unter **Circularpolarisation** d. Bd. S. 71, folgd. u. S. 76.

Drillingssalze, syn. **Tripelsalze** (s. Bd. VII, S. 213).

Druckerschwärze s. **Schwärze** 1ste Aufl. Bd. VII, S. 388.

Drüsen, Drüsensaft[3]). Durch Erschöpfung der zerkleinerten drüsigen Organe mit Wasser erhält man Flüssigkeiten, in welchen lösliches Albumin, und zwar gewöhnlich in weit grösserer Menge, als es dem Blutgehalt der Drüsen entspricht, und die Salze des Blutes, wenn auch meist in geänderten quantitativen Verhältnissen, niemals fehlen. Ausserdem hat man aber in diesen Extracten mehrere Körper, zum Theil krystallisirbar, aufgefunden, an deren Gegenwart sich ein

---

[1]) Chem. Ackersm. 1859, S. 236. — [2]) Annal. des min. [3.] T. VIII, p. 237.

[3]) Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 328. — Derselbe, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 314; Bd. CXII, S. 257. — Derselbe, Verhandl. d. Würzb. phys. med. Gesellsch. Bd. II, S. 298 u. 321. — Frerichs u. Städeler, Verhandl. d. naturf. Gesellsch. zu Zürich Bd. III, S. 445; Bd. IV, Juli 1855. — Virchow, Archiv. f. path. Anatomie Bd. VIII, S. 355; Deutsche Klinik 1855, S. 4; 1856. — Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 1. — Cloëtta, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 289. — Städeler und Frerichs, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 48. — Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 102. — W. Müller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 131. — Neukomm, über das Vorkommen von Leucin, Tyrosin u. s. w. Dissert. Zürich 1859.

bestimmtes physiologisches Interesse knüpft. Dieselben stehen nämlich zur Function der betreffenden Organe in naher Beziehung, und geben über den Chemismus dieser Functionen Aufschluss, sie sind ihrer Natur nach als Producte des Zerfalls der Gewebe dieser Organe aufzufassen. Dabei zeigt es sich, dass einige Stoffe in allen Drüsen angetroffen werden, während andere einzelnen Drüsen mehr oder weniger eigenthümlich sind.

In den verschiedenen Drüsen hat man folgende Stoffe [1]) nachgewiesen: Lösliches Albumin und caseïnähnliche Albuminate, Fette und Seifen, oft eigenthümlicher Art (Gehirnfett), Cholesterin, flüchtige Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure), Glutin, Harnstoff, Harnsäure, Xanthin und Hypoxanthin (Sarkin), Kreatin, Leucin und Tyrosin, Cystin und Taurin, Scyllit, Glykogen, Traubenzucker, Inosit, Milchsäure und Bernsteinsäure, eigenthümliche eisenhaltige Pigmente und die Salze des Blutes und der thierischen Flüssigkeiten überhaupt.

Im Drüsensaft der Leber wurden, abgesehen von den aus den grösseren Gallengängen stammenden Gallenbestandtheilen, aufgefunden: Glykogen, Traubenzucker, Fette und Seifen, flüchtige Fettsäuren, Harnsäure, Xanthin und Hypoxanthin, Milchsäure; unter pathologischen Verhältnissen Leucin, Tyrosin und Cystin, ausnahmsweise Inosit; in der Leber der Plagiostomen Harnstoff und Scyllit; ausserdem, wie in allen Drüsen, lösliche Albuminate und die Salze des Blutes.

In der Milz wurden ausser den letztgenannten Stoffen aufgefunden: Leucin und Tyrosin, Harnsäure, Xanthin und Hypoxanthin, ausnahmsweise Taurin, ferner Glutin, eigenthümliche eisenhaltige Pigmente, Cholesterin, Inosit, Milchsäure und Bernsteinsäure und flüchtige Fettsäuren. In der Milz der Knorpelfische wurde Scyllit nachgewiesen.

In den Lungen wies man Harnsäure, Taurin, Leucin und Inosit, in den Nieren Xanthin und Hypoxanthin, Cystin, zuweilen Taurin, Inosit (bei Knorpelfischen auch Scyllit), endlich unter Umständen auch Leucin und Tyrosin so wie auch Kreatin nach.

Der Saft der Pancreasdrüse ist ausgezeichnet durch einen ausserordentlich bedeutenden Gehalt an Leucin, ausserdem wurde darin ein mit Leucin homologer Körper, $C_{10}H_{11}NO_4$, Tyrosin, Xanthin und Hypoxanthin, Guanin, flüchtige Fettsäuren und Milchsäure aufgefunden.

In Thyreoïdea und Thymus wurden Leucin und Tyrosin, xanthinähnliche Körper, Milch- und Bernsteinsäure aufgefunden.

Im Safte, d. h. dem wässerigen Auszuge des Gehirns fand man Kreatin, Leucin, Harnsäure, Xanthin und Hydroxanthin, flüchtige Fettsäuren und Milchsäure.

Ueber die Aschenbestandtheile der drüsigen Organe hat Oidtmann [2]) eingehende Versuche angestellt. In nachstehender Tabelle (S. 490) sind die auf die Zusammensetzung der Leber- und Milzasche bezüglichen Data zusammengestellt.

Im Allgemeinen steigt, nach den Untersuchungen von Oidtmann, der Aschengehalt der Drüsen mit dem Lebensalter des Individuums,

---

[1]) Ueber die Methoden zur Isolirung der in den Drüsen vorkommenden Stoffe vergl. d. Art. Analyse, zoochemische 2. Aufl. Bd. I, S. 987. — [2]) Oidtmann, Die anorganischen Bestandtheile der Leber und Milz und mehrerer anderer Drüsen. Linnich 1858.

In 100 Thln.	56jähriger Mann		Frau	58jähriger Mann		Syphilitischer Neugeborener		Zwei Krähen
	Leber 1495 Grm.	Milz 198 Grm.	Milz 115 Grm.	Leber 470 Grm.	Milz 175 Grm.	Leber 150 Grm.	Milz 89,5 Grm.	Leber 10,4 Grm.
Wasser	74,031	75,031	77,480	62,593	69,387	82,504	80,007	75,200
Organische Stoffe	24,866	24,232	21,569	36,340	30,118	16,587	19,325	24,155
Anorgan. Stoffe .	1,103	0,736	0,950	1,066	0,494	0,908	0,665	0,644
Chlor	0,0285	0,0040	0,0125	0,0227	0,0074	0,0380	—	0,1054
Phosphorsäure .	0,5535	0,1995	0,1803	0,0592	0,0172	0,3867	—	—
Schwefelsäure . .	0,0102	0,0187	0,0137	0,0038	—	0,0081	—	0,0259
Kieselsäure . . .	0,0030	0,0013	0,0069	0,0013	0,0051	0,0016	—	—
Kali	0,2783	0,0707	0,1664	0,6826 (Kali und Natron)	0,3207 (Kali und Natron)	0,3126	—	0,3168 (Kali und Natron)
Natron	0,1601	0,3263	0,3356			0,1014	—	
Kalk	0,0399	0,0551	0,0694	0,0412	0,0049	0,0029	—	0,0028 (Kalk und Magnesia)
Magnesia	0,0023	0,0036	0,0097	—	—	0,0005	—	
Eisenoxyd . . .	0,0303	0,0536	0,1548 (Eisenoxyd und Erdphosphate)	—	—	0,0490 (Eisenoxyd und Erdphosphate)	—	—
Erdphosphate und Eisenoxyd . .	—	—		0,2491	0,1373		—	0,1665
Manganoxydul . .	0,0011	0,0006	0,0003	—	—	—	—	—
Kupferoxyd . . .	0,0006	0,0005	0,0004	—	Spur.	—	—	—
Bleioxyd	0,0001	—	0,0002	—	Spur.	—	—	—

während ihr Wassergehalt im umgekehrten Verhältniss zu dem Alter und dem Grade der körperlichen Ausbildung des Organismus steht. In der Leber prävaliren, ähnlich wie im Fleische, die Kalisalze gegenüber den Natronsalzen; umgekehrt aber verhält sich die Milz, in der die Natronsalze in überwiegender Menge vorkommen. Die Menge der phosphorsauren Salze ist in der Leber grösser als in der Milz, und letzteres Organ ist ausserdem durch einen bedeutenden Eisenreichthum ausgezeichnet. Mangan, Kupfer und Blei finden sich in beiden Organen, aber keineswegs constant. *G.-B.*

Drupacin nannte Buchner[1]) eine gelbe Substanz, die sich aus altem Bittermandelölwasser abgesetzt hatte, die in Säuren sich lösen und durch Basen wieder gefällt werden soll; nach den unvollständigen Angaben war es vielleicht Benzimid.

Drusenasche nennt man die aus Weintrestern und Weinhefe durch Verbrennen erhaltene Asche, welche reich ist an Kalicarbonat.

Drusenöl. Das aus Weintrestern oder Weinhefe (Drusen) erhaltene ätherische Oel, welches daher auch als Weinhefenöl oder Weinöl (s. d. Art.) bezeichnet wird.

Drymis Winteri oder *Wintera aromatica*. Die Rinde dieses in Brasilien wachsenden Baumes soll *Cortex Winteranus* sein, welche früher namentlich als tonisches Mittel angewendet wurde; sie enthält, nach Henry[2]), in 100 Thln.: 1,2 ätherisches Oel, 10 scharfes Hartharz, 9 Extractivstoff und etwas Gerbstoff, 1,6 Stärkmehl, dann Faser, Salze u. s. w.

---

[1]) Buchner's Repert. Bd. XLI, S. 337; Bd. XLII, S. 371; Bd. XLIII, S. 371; Bd. XLV, S. 364; Bd. LI, S. 35. — [2]) Journ. de pharm. (1819) T. V, p. 481.

Nach neueren Untersuchungen von Weissbecker stammt *Cortex Winteranus* von *Winteranus Canella* L. (*Canella alba* M.) oder doch von einer sehr nahe stehenden Pflanze. *Fe.*

Dryobalanops Camphora. Der den Borneocamphor oder „Dryobalanopscamphor“ liefernde Baum (s. Bd. II, 2, S. 697).

Dschut, Jute, Yute, eine der Hanffaser ähnliche Pflanzenfaser von *Corchorus capsularis* L., der Kohlmusspflanze, welche in Ostindien, China und auf Ceylon wächst, dort zu Geweben benutzt wird, und zu gleichem Zweck jetzt nach Europa kommt.

Duckstein, Trivialname des Kalkstuff und Trass, s. unter Cement Bd. II, 2, S. 857.

Ducktownit nannte C. U. Shepard[1]) ein in einer Kupfergrube bei Ducktown im östlichen Tennessee vorkommendes Mineral, welches dunkel stahlgrau mit einem Strich ins Bronzefarbene ist, die Härte = 5,5, das specif. Gewicht = 4,55 bis 4,66 hat und nach R. A. Fischer 30,7 Eisen, 26,0 Kupfer mit Schwefel enthält. Nach G. J. Brush ist es ein Gemenge von Pyrit, Chalkosin, Malachit, Quarz, Limonit u. s. w. *K.*

Ductilität s. Dehnbarkeit.

Dünger, *engrais*, *manure*; Ernährung der Pflanzen. Der Dünger — durch seinen Gehalt an Nährstoffen — ist ein Pflanzennahrungsmittel; er dient zur Herstellung der Fruchtbarkeit der Felder oder zu ihrer Erhaltung. Im Allgemeinen wird Dünger in einem viel umfassenderen Sinne gebraucht. Man versteht darunter nicht nur ein Zuführungs- oder Ersatzmittel der nöthigen oder entzogenen pflanzlichen Nahrungsstoffe, sondern auch alle diejenigen Stoffe, die dem Boden gegeben dessen Ertragsfähigkeit vermehren. Wir werden später auf die Sonderung der Begriffe Fruchtbarkeit und Ertrag zurückkommen.

Schon in den frühesten Zeiten muss die Erfahrung gemacht worden sein, dass die Fruchtbarkeit der Felder durch wiederholte Ernten sich verringere. An diese Erfahrung schloss sich eben so nothwendig das Bestreben an, die alte Fruchtbarkeit auf irgend eine Weise wieder zu gewinnen. In der That finden wir bei allen Ackerbau treibenden Völkern des Alterthums den Gebrauch des Düngens. Schon Homer erwähnt eines Königs, der sein Feld mit eigenen Händen düngte, und viele griechische Schriftsteller, besonders Theophrast, geben Andeutungen über diesen Gegenstand; bei den Römern wurde dem Stercutius für die Erfindung des Düngens die Unsterblichkeit zu Theil. Auch den Chinesen ist der Einfluss von Thier- und Menschenexcrementen auf die Production der Felder seit den ältesten Zeiten bekannt.

So sehr nun auch die Thatsache selbst und ihre Bedeutung für das wichtigste Gewerbe, für den Ackerbau, in allen Zeiten anerkannt worden ist, so wenig hat man sich über die Weise vereinigen können, in welcher der Dünger wirkt, über die Anwendbarkeit verschiedener Düngerarten, ihre Dauer und ihren relativen Werth.

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. Bd. XXVIII, S. 129.

Diese Fragen konnten unmöglich ihre Lösung finden durch die rohe Experimentirkunst, mit welcher dieser Gegenstand von jeher betrieben wurde; allein es konnte auch nicht fehlen, dass man durch die Mannigfaltigkeit der Versuche, welche man im Laufe der Jahrhunderte angestellt hat, eine grosse Menge der wichtigsten und nützlichsten Erfahrungen gewinnen musste. Die Aufstellung geläuterter Principien über die Wirkung des Düngers war einer Zeit vorbehalten, in welcher die Chemie einen solchen Grad der Ausbildung erreicht hatte, um die Fragen der Landwirthschaft von ihrem Standpunkte aus zu beleuchten.

Die Grundlage der folgenden Betrachtungen bilden die Ansichten, welche Liebig in verschiedenen Schriften ausgesprochen hat[1]).

Wie angegeben ist der Zweck der Düngung die Pflanzenernährung; von dieser ist daher auszugehen, um zu einem klaren Begriffe des Düngers und seiner Wirkungsweise zu gelangen.

Das Wachsthum der Pflanze besteht in Bildung von organischen Stoffen. Die sich in der Pflanze erzeugenden organischen Stoffe bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Jedes Wachsthum, jede Stoffbildung ist bedingt durch Aufnahme von Nahrung. Die Nährstoffe, welche die Pflanze zum Aufbaue ihres Leibes, zur Erzeugung ihrer organischen Bestandtheile nöthig hat, sind Kohlensäure, Wasser und Ammoniak (Salpetersäure).

Lässt man aber Samen in einem indifferenten Boden keimen, und führt nach dem Keimen den jungen Pflänzchen die reichlichste Menge Kohlensäure, Ammoniak und Feuchtigkeit zu, so werden sie sich nicht entwickeln. Die Kohlensäure, das Ammoniak, das Wasser, thun es nicht allein. Wird jedoch zuvor ein Theil des Samens verbrannt und die erhaltene Asche dem indifferenten Boden zugesetzt, so keimen nicht allein die Samen, sondern die jungen Pflänzchen kommen auch unter Mitwirkung von Feuchtigkeit, Licht, Luft und Wärme zur völligen Entwickelung, selbst ohne künstliche Zuführung von Kohlensäure und Ammoniak.

Die Wichtigkeit der Aschenbestandtheile ist hiernach einzusehen, ohne sie ist ein Organischwerden der Kohlensäure, des Ammoniaks und des Wassers nicht möglich, ohne sie ist Pflanzenwachsthum nicht denkbar. Ein Boden, welcher die Aschenbestandtheile der Pflanze nicht enthält, ist völlig unfruchtbar. Die Bestandtheile, welche die Asche ausmachen, sind daher gleichfalls pflanzliche Nährstoffe, sie stammen aus dem Boden. Es sind: Phosphorsäure, Kali, Kieselsäure, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Eisen, Kochsalz[2]).

Wird eine Pflanze verbrannt, so geht der grösste Theil davon in die Luft, der geringere Theil bleibt als Asche zurück. Was bei dem Verbrennen der Pflanze fortging, waren der Kohlenstoff, der Wasserstoff, der Stickstoff, mit einem Worte, die organischen Elemente. Sie kehrten dahin zurück, woher sie die Pflanze nahm, in die Atmosphäre; sie sind durch das Verbrennen wieder zu dem geworden, was sie ursprünglich waren, und können nun wieder einer neuen Pflanze ihre Bestandtheile bilden helfen. Dass aber die Kohlensäure, das Ammoniak, das Wasser

---

[1]) Zur weiteren Begründung einzelner hier aufgeführter Sätze muss noch ganz besonders auf die in kürzester Zeit erscheinende 7te Aufl. des Werkes von Liebig: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie aufmerksam gemacht werden. — [2]) Man vergl. d. Art. Asche, 2te Aufl. S. 345.

— nennen wir sie die atmosphärischen Nahrungsstoffe — in der Pflanze organische Form annehmen konnten, dieses war bedingt durch die Anwesenheit der als Asche zurückgebliebenen Bestandtheile. Die Pflanze musste dieselben im Boden vorfinden, worauf sie wuchs.

Versuche von Wiegmann und Polstorf, Boussingault, Henneberg, Salm-Horstmar[1]), Magnus[2]) und Anderen bestätigen das Obengesagte vollkommen. Wiegmann und Polstorf[3]) säeten Gerste, Hafer, Taback in durchaus unfruchtbaren weissen Sand, der vorher mit Königswasser ausgekocht, und sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgewaschen war; er enthielt in 100 Thln.:

Kieselsäure	97,9	Eisenoxyd	0,3
Kali	0,3	Kalk	0,5
Thonerde	0,8	Magnesia	0,01

Die Samen gingen in diesem Sande auf, und die Pflanzen, welche mit destillirtem Wasser begossen wurden, entwickelten sich bis zu einem gewissen Grade. Keine aber brachte es zur Samenbildung. Hafer und Gerste welkten nach der Blüthe ab, und in den Schoten, welche *Vicia sativa* angesetzt hatte, waren keine Samenkörner enthalten. Die Tabackspflanze entwickelte nur wenige Blätter, keine Stengel. Als die Pflanzen nicht weiter gediehen, wurden sie abgeschnitten, verbrannt und die erhaltene Asche der Analyse unterworfen. So gering auch die Quantität der in dem Sande enthaltenen löslichen Bestandtheile war, so fand man doch in der Asche eine gewisse Menge derselben (Kali) wieder, welche ihm von der Pflanze entzogen sein mussten. Die Phosphorsäure, welche in der Asche der drei erstgenannten Pflanzengattungen nachgewiesen werden konnte, war in nicht grösserer Menge vorhanden, als sie dem Boden in dem Samen zugeführt war. Dieselben Pflanzen dagegen entwickelten sich ganz normal, sie gelangten zu üppiger Blüthe und vollkommener Samenbildung, als man denselben unfruchtbaren Sand mit den Salzen mischte, welche zur unverkümmerten Entfaltung der gedachten Pflanzen nöthig waren.

Boussingault[4]) verwendete zum Rothglühen erhitztes Ziegelmehl zu seinen Versuchen. Das Ziegelmehl enthält die Aschenbestandtheile der Pflanzen, wenn auch in einem viel ungünstigeren Verhältniss als fruchtbarer Ackerboden. Die Versuchspflanzen waren Erbsen; sie wurden mit destillirtem Wasser begossen, und man traf alle Vorsichtsmaassregeln, um dieselben vor dem in der Atmosphäre befindlichen Staub zu schützen. Innerhalb drei Monaten hatten sich die Pflanzen entwickelt, an Masse zugenommen und Samen getragen.

Henneberg[5]) machte Versuche mit Sommergerste, und verwandte einen Boden, der arm an Aschenbestandtheilen war, sonst aber die gehörige physikalische Beschaffenheit eines Bodens besass, worauf Gerste vortrefflich gedeiht. Er bestand aus Sand ($83\frac{1}{2}$ Proc.), Bolus ($13\frac{1}{4}$

---

[1]) Salm-Horstmar, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 193; Bd. XLVII, S. 430; Bd. LII, S. 1; Bd. LIV, S. 139; Bd. LVIII, S. 289; Bd. LXI, S. 148; Bd. LXIV, S. 1; Bd. LXXIII, S. 193. — [2]) Magnus, Ber. d. Berl. Acad. 1850, S. 59. — [3]) Ueber die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen, oder Beantwortung der Frage: Sind die organischen etc. Braunschwg., Fr. Vieweg u. Sohn, 1842; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 180 u. 192. — [4]) Economie rurale T. I, p. 70. — [5]) Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. 1856, S. 77; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 335.

Proc. [1]) und Kreide ($3^1/_4$ Proc.); er enthielt also die Bestandtheile des gewöhnlichen Ackerbodens, nämlich Kieselsäure, Thon und Kalk.

Die Erde wurde in hölzerne Kästen gefüllt, welche mit gut angestrichenem Zinkblech ausgefüttert waren. Zum gehörigen Abziehen des überschüssigen Wassers war eine Drainirung angebracht. Der Oberfläche des Versuchbodens wurde durch gepulverte Fichtenkohle eine dunkle Farbe ertheilt.

Es unterliegt keinem Zweifel, in den so vorgerichteten Kästen waren die physikalischen Bedingungen für das Pflanzenwachsthum hergestellt; worauf es aber Henneberg ankam: eine beinahe von den nothwendigen Aschenbestandtheilen vollkommen freie, also unfruchtbare Erde, war gleichfalls vorhanden. Es war auf diese Weise möglich, über die Wirksamkeit oder Unwirksamkeit der einzelnen Zusätze auf die Vegetation mit Bestimmtheit etwas aussagen zu können. Einer der Henneberg'schen Versuchskästen erhielt eine reine Aschendüngung. Dem Kasten von 128 Kilogrm. Erdinhalt wurde ein Präparat zugesetzt von der Zusammensetzung der Asche der Gerste, nämlich:

20,00	Grm.	gebrannten Knochen	3,75	Grm.	Magnesia
3,25	„	Potasche	3,50	„	Chlornatrium
1,25	„	Soda	125,00	„	aufgeschlossenem Bolus (lösliche Kieselsäure).

Das Präparat war zur gehörigen Löslichmachung seiner einzelnen Bestandtheile auf eine zweckmässige Art mit Schwefelsäure behandelt. Die mit dem Aschenpräparate versehene Erde wurde noch mit 15,25 Grm. in Wasser gelöster Potasche besprengt. In dem Kasten standen 14 Pflanzen; das Gewicht der lufttrockenen Aussaat betrug 0,6 Grm.; das Gewicht der lufttrockenen Ernte 77,9 Grm.

Man kann danach ganz allgemein sagen: die Pflanze erzeugt die sie bildenden organischen Bestandtheile aus den atmosphärischen Nahrungsstoffen; diese sind allgemein verbreitet; die Pflanze findet sie überall, wo sie wächst, ihre Quelle fliesst fortwährend, denn wird ein organisches Gebilde zerstört, so sind die Endproducte der Zerstörung eben wieder die atmosphärischen Nahrungsstoffe. Allein diese Nahrungsstoffe können in der Pflanze nur organische Form annehmen, wenn sie begleitet sind von den Aschenbestandtheilen; finden diese sich im Boden nicht, so ist von einer Entwickelung keine Rede. Die Wichtigkeit der Aschenbestandtheile der Pflanzen ist demnach leicht einzusehen. Während aber die atmosphärischen Nahrungsstoffe in einem beständigen Kreislauf begriffen sind, fliessen die Aschenbestandtheile, einmal dem Acker entzogen, demselben von selbst nicht wieder zu, und doch müssen sie dem Acker gegeben werden. soll er neue Ernten liefern, soll er seine Fruchtbarkeit behalten.

Die Zeit ist noch nicht so fern, in der man ganz andere Ansichten über die Natur der Pflanzenernährung hatte, als gegenwärtig. Man schrieb damals den organischen Bestandtheilen des Bodens und Düngers — nennen wir sie Humus — die höchste Wichtigkeit als directe Pflanzennahrungsmittel zu; bis 1840 sagte man: aus dem Humus bilden die Pflanzen die Hauptmasse ihres organischen Bestandes. Liebig, an seine Untersuchungen über Fäulniss und Verwesung an-

---

[1]) Der Bolus enthielt in 100 Thln.: Eisenoxyd und Thonerde in Salzsäure löslich 17,9 Proc., Kieselsäure 56,9 Proc., Thonerde 23,9 Proc. Der Sand bestand bis zu 99,6 Proc. aus Kieselsäure.

knüpfend, war es, der hierin zuerst Licht verbreitete. Indem er die Quelle aufsuchte, woraus die Pflanzen ihren Stickstoffgehalt bildeten, führte er gleichzeitig den Beweis: aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak (Salpetersäure) erzeugen die Pflanzen ihre verbrennlichen Bestandtheile; die Atmosphäre enthält diese Stoffe in hinreichender Menge, um eine über die ganze Erdoberfläche verbreitete Vegetation auf das Reichlichste damit zu versehen. Der damals herrschenden Ansicht über Pflanzenernährung entgegentretend, sprach Liebig die Sätze aus:

„Die Zunahme des organischen Lebens ist unbegrenzt".

„Alle Nahrungsstoffe der Pflanzen sind unorganische Substanzen".

„Ein wunderbarer Zusammenhang besteht zwischen der organischen und unorganischen Natur. Die Nahrungsmittel der Gewächse sind unorganische Materien. Die Pflanzen bieten den Thieren die Mittel zu ihrem Bestehen dar; — hieraus ergiebt sich, dass ein Endzweck des Pflanzenlebens darin besteht, Materien zu erzeugen, welche zur Unterhaltung des Lebensprocesses der Thiere geeignet sind, sie verwandeln das Mineral in Träger lebendiger Thätigkeiten".

„Die Aschenbestandtheile sind Nahrungsmittel, nicht Reizmittel".

Die pflanzlichen Nährstoffe befinden sich zum Theil ausschliesslich im Boden: die Phosphorsäure, das Kali, die Magnesia, der Kalk, die Kieselsäure, die Schwefelsäure, das Eisen und das Kochsalz; zum Theil befinden sich dieselben im Boden und in der Luft gleichzeitig: Kohlensäure, Wasser und Ammoniak (Salpetersäure), der Boden hat die Fähigkeit diese aus der Luft zu absorbiren.

Die Aufnahme der Nährstoffe in den Pflanzen geschieht durch die Wurzel und durch die Blätter. Es darf als eine ausgemachte Thatsache gelten, dass die Blätter der mit ihr in Berührung kommenden Luft Kohlensäure entziehen [1]), sie dienen also nicht allein der Assimilation, sondern sind auch, wenigstens für die Kohlensäure, Aufnahmsorgane. Ob Ammoniak gleichfalls der Luft durch die Blätter entzogen, oder ob es allein durch die Wurzel aufgenommen wird, ist noch nicht endgültig entschieden. Die vorhandenen Versuche machen übrigens das Letztere sehr wahrscheinlich [2]).

Die im Boden enthaltenen Nährstoffe gelangen ausschliesslich durch die Wurzel in die Pflanze.

Der Natur der Pflanzenzelle nach ist es einzusehen, dass die Nährstoffe nur in dieselbe übertreten können, wenn sie tropfbarflüssig oder luftförmig sind. Die grössere oder geringere Aufnahme der Nährstoffe richtet sich natürlich nach der grösseren oder geringeren Verwendung [3]) während des pflanzlichen Lebensprocesses. In den Versuchen von Knop [4]) entnahm eine sich in wässeriger Lösung normal entwickelnde Maispflanze, während 5 Vegetationsperioden, immer die gesammte Menge der dargebotenen Phosphorsäure; es blieb keine Spur davon in der Lösung zurück.

---

[1]) Corenwinder, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIV, p. 321. — Stohmann, Nachr. v. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1861, S. 237. — [2]) Boussingault, Compt. rend. T. XLIV, p. 940. — Stohmann, in d. citirt. Abhandl.; Vergl. auch Knop, Chem. Centralbl. 1861, S. 563. — [3]) Schulz-Fleeth, Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. LXXXVIII, S. 177. — [4]) Chem. Centralbl. 1861, S. 563 u. 577.

Die Pflanzen empfangen ihren Kohlenstoff von der Kohlensäure, den Stickstoff von dem Ammoniak und der Salpetersäure. Das Wasser (und Ammoniak) liefern den Pflanzen den Wasserstoff; der Schwefel der schwefelhaltigen Bestandtheile der Gewächse stammt von der Schwefelsäure her. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff werden in der Pflanze zur Erzeugung von Holzfaser, Amylum, Zucker, Pectin und dergleichen verwendet. Den Stickstoff und den Schwefel findet man mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verbunden in dem Fibrin, Albumin und Caseïn.

Ueber die Art der Betheiligung der Aschenbestandtheile bei dem pflanzlichen Lebensprocesse[1]) ist noch sehr wenig festgestellt.

Die Phosphorsäure steht offenbar in Beziehung zur Bildung der Eiweisskörper; überall, wo sich eine vermehrte Bildung derselben in den Pflanzen kund thut, ist sie begleitet von einer Vermehrung der vorhandenen Phosphorsäure. In einem Boden, in dem die Phosphorsäure fehlt, vermehren sich die stickstoffhaltigen Bestandtheile in den darauf vegetirenden Pflanzen nicht.

Die Magnesia scheint zur Zeit der Samenbildung ihre Hauptrolle zu spielen.

In dem Safte aller Pflanzen, welche grosse Mengen Zucker, Amylon, Pectin hervorbringen, finden sich Kali und Natron in beträchtlicher Quantität. Sie sind in diesem Safte an verschiedene organische Säuren, Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure, Fumarsäure etc., gebunden. Es ist nun mit grosser Gewissheit anzunehmen, dass der Zucker, das Amylon, welche diese Pflanzen produciren, den zu gewissen Perioden im Safte gefundenen Säuren ihre Entstehung verdanken, und dass die Alkalien nicht allein bei der Erzeugung der Pflanzensäuren selbst betheiligt, sondern auch die Träger ihrer Metamorphose sind.

Der Kalk ist überall in erhöhtem Maasse vorhanden, wo Cellulosebildung stattfindet; er scheint neben anderen Verrichtungen auch die zu haben, als Ablagerungssubstanz den Stengeln der Dicotyledonen Festigkeit und Stärke zu verleihen, ähnlich wie dieses mit der Kieselsäure bei den Monocotyledonen der Fall ist.

Nach Wicke[2]) hat die Kieselsäure im Pflanzenreiche eine sehr grosse Verbreitung als incrustirende Substanz der Epidermiszellen. Sie dient als Incrustation der Oberhaut sowohl bei den niedrigsten Gewächsen, als auch bei den Mono- und Dicotyledonen. An der Erzeugung der Eiweisskörper, der Pflanzensäuren u. s. f. scheint sie nicht betheiligt zu sein. Eine solche Betheiligung der Kieselsäure würde voraussetzen, dass sie für wichtige physiologische Zwecke in den Leibern der Thiere benutzt werde; bis jetzt ist sie jedoch nur in der Federfahne und im Blut nachgewiesen worden.

In neuerer Zeit hat man verschiedene Wege eingeschlagen, um über die Functionen, welche die Aschenbestandtheile im pflanzlichen Lebensprocesse zu erfüllen haben, nähere Aufschlüsse zu erhalten.

Man hat sich bemüht, constante Verhältnisse zwischen bestimmten Aschenbestandtheilen und organischen Stoffen in den Pflanzen oder

[1]) Man vergleiche auch die hierher gehörigen Resultate, welche Arendt durch seine umfassende Arbeit: Wachsthum der Haferpflanze, Leipzig bei Brockhaus 1860, erhalten hat. — [2]) Wicke, Botan. Zeitg. 1861, S. 97.

in einzelnen Pflanzenorganen festzustellen. Die Voraussetzung, von welcher man hierbei ausging, war: ein jedes Pflanzenorgan ist gesetzmässig zusammengesetzt, und diese Gesetzmässigkeit ist ausgedrückt durch die constanten Verhältnisse zwischen seinen organischen und unorganischen Bestandtheilen.

Mayer[1]) hat in einer grossen Anzahl von Samen besonders der Cerealien den Phosphorsäure- und Stickstoffgehalt bestimmt; er fand das relative Verhältniss beider, aus dem mittleren Gehalte:

Roggen enthält auf	1,00	Phosphors.	2,21	Stickstoff
Weizen „ „	1,00	„	2,04	„
Gerste „ „	1,00	„	1,93	„
Hafer „ „	1,00	„	2,02	„
Hülsenfrüchte enthalten „	1,00	„	3,16	„

In gleicher Weise fand man zwischen Stärke und Alkalien in dem Gerstenkorn ein constantes Verhältniss. In 14 verschiedenen Gerstenkörnersorten kamen immer auf 1 Thl. Sauerstoff der gefundenen Alkalien nahezu 579 Thle. Stärke.

Als einen allgemeinen Beweis für das Bestehen constanter Verhältnisse zwischen den organischen und unorganischen Stoffen in bestimmten Pflanzentheilen dürfte auch die so übereinstimmende Zusammensetzung völlig ausgebildeter Körner betrachtet werden[2]). Wenn gesagt wird, es besteht ein Zusammenhang zwischen den organischen stickstoffhaltigen Pflanzentheilen und der Phosphorsäure, oder zwischen der Stärke und den Alkalien, so ist natürlich damit gemeint: eine bestimmte Menge stickstoffhaltiger organischer Substanz oder Stärke ist in den betreffenden Pflanzentheilen immer von einer bestimmten Menge Phosphorsäure oder Kali begleitet. Würde behauptet: ein Minimum von Phosphorsäure oder Kali erzeugt unbegrenzte Mengen von Eiweisskörpern oder Stärke — denn sobald ja die Eiweisskörper oder die Stärke erzeugt sind, kann die Phosphorsäure oder das Kali derselben Bildung wieder aufs Neue dienen; diese Aschenbestandtheile stehen in keiner Beziehung mehr zur fertigen organischen Substanz —, so wäre diese Behauptung mindestens sehr gewagt.

Ohne auf das Bestehen des grossen Naturgesetzes hinzudeuten, nach welchem Pflanzen oder Pflanzentheile vollkommen für die thierische Ernährung nutzlos sind, wenn sie nicht von den Aschenbestandtheilen begleitet werden, und ohne die Frage zu erörtern: sind diese Stoffe bei der etwaigen Umbildung der genannten Pflanzenbestandtheile nicht eben wieder in der durch das Verhältniss ausgedrückten zugehörigen Menge nöthig, ist hier zu bemerken: alle Versuche beweisen, dass die aus einem Samen sich erzeugende Pflanze, ohne Zufuhr von neuer Phosphorsäure oder neuem Kali u. s. f., weder ihren Stickstoffgehalt noch ihren Gehalt an Stärke vermehren kann.

Zwischen der Stärke und den Eiweisskörpern, so lange sie als solche bestehen, zeigt sich immer ein unabänderliches Verhältniss der zugehörigen Aschenbestandtheile; ihre Bildung war hierdurch bedingt.

Es wäre ungerechtfertigt und würde eine Unkenntniss der bisheri-

[1]) Mayer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 129. — [2]) Zöller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 28; Landw. Versuchsstation zu München 1861, Heft III, S. 137.

gen Untersuchungen zeigen, wenn man die bestehenden constanten Verhältnisse zwischen den organischen und unorganischen Stoffen in den Pflanzen so auffassen wollte: man giebt den Pflanzen Alkalien und erhält nun eine bedeutende Menge Stärke oder Zucker in ihnen, oder man giebt ihnen Phosphorsäure und sie produciren vorzugsweise Eiweisskörper.

Wie es einen höchst einseitigen Standpunkt auf dem Gebiete der Naturforschung verräth, das Chlorkalium z. B. das Muskelsalz zu nennen, würde es nicht minder einseitig sein, die Phosphorsäure oder die Alkalien mit Klebersalz oder Stärkesalz zu bezeichnen. In Versuchen, welche in Schleissheim angestellt sind[1]), hat die Phosphorsäure die bedeutendste Ertragserhöhung bewirkt; indem sie der Boden erhielt, wurde das Verhältniss zwischen Phosphorsäure, Alkalien und den übrigen Nährstoffen darin so geregelt, dass diese nun mit der Phosphorsäure in dem richtigen Verhältniss aufgenommen werden und im pflanzlichen Organismus zur Wirkung kommen konnten; die Ertragserhöhung war die Folge davon. Durch einfache Zufuhr von Phosphorsäure wurde, abgesehen von den übrigen organischen Stoffen, eine grosse Quantität Stärkmehl in den Roggenpflanzen erzeugt. Bei einer dem Obigen entsprechenden Auffassung wäre die gegebene Phosphorsäure das Proteïnsalz, das Stärkesalz und das Cellulosesalz gleichzeitig gewesen.

Ein weiterer Weg um über die Functionen der Aschenbestandtheile im pflanzlichen Organismus Aufschluss zu erhalten, knüpft sich an die Untersuchung der Pflanze und ihrer Theile in den verschiedenen Vegetationsperioden. Es unterliegt keinem Zweifel, dass derartige Untersuchungen, in der gehörigen Weise angestellt, uns zu Schlüssen berechtigen werden über die in der Pflanze und ihren Theilen zu verschiedenen Zeiten vorsichgehenden Processe, und über die Mitwirkung der unorganischen Nahrungsstoffe hierbei[2]). Jeder der genannten Nährstoffe hat für das pflanzliche Leben denselben Werth, es darf bei normaler Entwickelung der Pflanzen keiner fehlen; im physiologischen Sinne giebt es keinen vorzugsweise wichtigsten pflanzlichen Nährstoff.

Stohmann hat in jüngster Zeit weitere beweisende Versuche für die Richtigkeit dieses Satzes geliefert[3]). Die Versuche, welche er anstellte, um zu entscheiden, ob eine gehörige Entwickelung der Landpflanzen bei vollständigem Ausschlusse des Bodens überhaupt möglich sei, erstrecken sich auch auf den Einfluss, welchen die Entziehung eines Pflanzennahrungsstoffes auf die Vegetation übt. Es gelang Stohmann, Maispflanzen in wässerigen Lösungen, welche die pflanzlichen Nährstoffe enthielten, zur Entwickelung zu bringen (siehe S. 504); entzog er jedoch der Lösung einen Nährstoff, so verkümmerten seine Pflanzen. Entzog er den Pflanzen das Ammoniak vollständig und gab statt dessen Salpetersäure, so entwickelten sich die Pflanzen in den ersten 10 bis 12 Tagen ganz gut, dann aber wurden die Blätter

[1]) Ergebnisse d. Münchn. Versuchsstation 1859, Heft II, S. 61.

[2]) Norton, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 964. — Zöller, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXXIV, S. 72. — Schulz-Fleeth, Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 419. — Scheven, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 193. — Arendt, Wachsth. d. Haferpflanze, Brockhaus 1860. — Anderson, Chem. Centralbl. 1860, S. 78. — Pierre, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIV, p. 63.

[3]) Stohmann, Nachr. v. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1861, S. 237.

hellgelblichgrün und die Vegetation war äusserst langsam. Wurde den Pflanzen nach einmonatlicher Vegetation etwas Ammoniak zugefügt (salpetersaures oder auch essigsaures), so starben sie sehr rasch. Ohne solchen Zusatz dauerte die bleichsüchtige Vegetation fort; sie starben nicht, und doch kann man auch nicht sagen, dass sie lebten. — Diesem Versuche entgegengesetzt behauptet Knop[1]), die Salpetersäure sei vorzugsweise der Nahrungsstoff, woraus die Pflanze ihren Stickstoffgehalt bildet.

Bei dem Vegetationsversuche, wobei das Natron fehlte, ergab sich, dass die Maispflanze im Anfang dasselbe entbehren kann, dass sie aber bei seinem völligen Ausschluss sehr bald zurückbleibt.

Der salpetersaure Kalk der Normallösung wurde in einem anderen Versuche durch das gleiche Aequivalent salpetersaurer Magnesia ersetzt. Das Wachsthum der Maispflanze blieb nach kurzer Zeit sehr zurück, nur wenige kleine magere Blättchen entwickelten sich. Durch Zusatz von etwas salpetersaurem Kalk zu der vegetirenden Pflanze wurde jedoch die merkwürdigste Veränderung hervorgerufen. Schon nach 5 Stunden erwachte die fast 4 Wochen stationär gebliebene Vegetation und ihre weitere Fortentwickelung geschah auf das Beste. — Eine Pflanze ohne den nachherigen Zusatz von salpetersaurem Kalk blieb stationär; von einem Wachsthum war keine Rede. Die Maispflanze bedarf also bei Beginn ihres Wachsthums sogleich des Kalkes.

In dem Versuche, wobei die Magnesia durch salpetersauren Kalk ersetzt war, gestaltete sich der Versuch wie beim Fehlen des Kalkes. Hier war die Vegetation gleichfalls eine äusserst dürftige; der Einfluss zugesetzter Magnesia in Form eines salpetersauren Salzes übte auch hier die günstigsten Wirkungen, nur traten sie nicht so rasch ein, wie bei Kalk.

Mit aller Sicherheit ergiebt sich, dass beim Fehlen eines Nährstoffes die Pflanzen nicht zur Entwickelung gelangen können. Stohmann gedenkt seine Versuche weiter fortzusetzen. Die Frage, ob eine theilweise Vertretung der einzelnen ähnlichen pflanzlichen Nährstoffe überhaupt möglich und welches deren Grenze sei, will er gleichfalls in Angriff nehmen. Von einer vollständigen Vertretung eines Nährstoffes durch einen anderen kann natürlich nicht die Rede sein; die soeben angeführten Versuche haben denn auch deren Unmöglichkeit bewiesen.

Für den Pflanzenproducenten sind die pflanzlichen Nährstoffe nicht gleichwerthig. Je nach der Menge der aufnahmsfähigen Nahrungsstoffe, welche schon in seinem Boden und in der Luft disponibel sind, und je nach dem Culturzwecke, wird ihm die Zuführung der einen oder anderen dieses oder jenen pflanzlichen Nährstoffes wichtiger erscheinen.

Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass der Pflanzen-

[1]) Knop, Chem. Centralbl. 1861, S. 561. — Boussingault, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 717; T. XLIV, p. 940; T. LXVII, p. 807; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 5; Agronomie, chimie agricole et physiolog. (Tom I), 2 edit. Paris 1860 et 61. — Ville, Compt. rend. T. XXXIV, p. 104; T. XXXVIII, p. 705 et 735; T. XLI, p. 987; T. XLIII, p. 612; T. LI, p. 246. — Harting, Compt. rend. T. XLI, p. 942. — Morren, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 932. — Mallet, Compt. rend. T. LI, p. 102. — Mène, Compt. rend. T. XXXII, p. 180. — Wilson, Transact. of the Royal Soc. of Edinb. T. XX, p. 4, 591. — Lawes u. Gilbert, Chem. Gaz. 1858, p. 413; Lond. Royal Soc. T. X, p. 544. — Petzhold, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 101. — Salm-Horstmar, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 105.

producent die wenigste Rücksicht zu nehmen hat auf die Zuführung der atmosphärischen Nahrungsstoffe, denn ihre Quelle fliesst, so lange überhaupt organisches Leben besteht. Unter den Bodenbestandtheilen hat er der Phosphorsäure und dem Kali die meiste Aufmerksamkeit zuzuwenden. Es können jedoch Fälle vorkommen, und sie kommen öfter vor, wo es äusserst vortheilhaft ist, neben Phosphorsäure und Kali auch noch lösliche Kieselsäure und Kalk zu geben. Ebenso kann eine Zuführung von atmosphärischen Nahrungsstoffen, von Ammoniak (Salpetersäure) z. B. für gewisse Culturzwecke, geboten sein.

Angenommen es existiren drei Felder, das eine Feld enthält die Bodenbestandtheile, und zwar sämmtliche in sehr bedeutender Menge, das zweite Feld enthält alle übrigen Nährstoffe, nur an Phosphorsäure hat es Mangel, dem dritten Felde fehlt das Kali, aber es hat Phosphorsäure und die übrigen Nährstoffe im Ueberflusse.

Die Vegetationsperiode unserer Culturpflanzen, d. i. die Zeit von den ersten Wachsthumserscheinungen bis zur Reife oder bis zu dem Grade ihrer Entwickelung, bei welchem sie für unsere Zwecke nutzbar werden, ist eine verschiedene. Der Ertrag hängt ab von der Menge der Nährstoffe, welche während dieser Zeit im pflanzlichen Organismus zur Wirkung gekommen sind. Sie kommen aber zur Wirkung, wenn sie von der Pflanze im richtigen Verhältniss und in der richtigen Menge aufgenommen werden können, Wärme, Licht, Feuchtigkeit, die Wachsthumsbedingungen überhaupt, hierbei vorausgesetzt.

Es ist klar: die Ernte fällt um so reichlicher aus, je mehr Nährstoffe in derselben Zeit in der zu cultivirenden Pflanze wirksam wurden. Der erste Acker war reich an Bodenbestandtheilen, sollen diese wirksam werden, so müssen sie bei ihrem Eingang in die Pflanze begleitet sein von den atmosphärischen Nahrungsstoffen; es gelangen aber um so mehr von ihnen zur Wirkung, je grösser hierbei die gleichzeitige Mitaufnahme der atmosphärischen Nahrungsstoffe ist.

Wenn nun dem erwähnten Acker noch Bodenbestandtheile zugeführt werden, so tritt eine Ertragserhöhung dadurch nicht ein, der Boden enthält diese ja schon in der reichlichsten Menge. Fügt man aber dem Acker zu seinen Bodenbestandtheilen atmosphärische Nährstoffe, so wird zweifellos die höchste Ernte erzielt werden. Diese vortheilhaften Wirkungen wären beobachtet, so liegt der Schluss nahe: man giebt dem Acker wieder atmosphärische Nahrungsstoffe und erhält hierdurch wiederholt gute Ernten. Es ist möglich, dass der Erfolg auch das zweite Mal, ja das dritte und sechste Mal diesen Schluss bestätige. Giebt man nun fortwährend atmosphärische Nahrungsstoffe, immer in der Voraussetzung, nur sie thun dem Acker noth, so kommt früher oder später, trotz der reichlichen Zufuhr, eine Zeit, in der keine vortheilhafte Erträge mehr gewonnen werden, in der die Ernten fort und fort sinken. Die Ursache der Ertragsabnahme ist klar. In den Ernten sind die Bodenbestandtheile dem Acker stets entzogen, und nur atmosphärische Nahrungsstoffe zurückgegeben worden; der Boden ist nun zwar reich an diesen, aber es fehlt ihm an der Phosphorsäure, an Kali, überhaupt an den Stoffen, die absolut zu ihrer Organischwerdung nöthig sind. Wird der Acker jetzt reichlich mit Bodenbestandtheilen versehen, so wird er auch ohne Zufuhr atmosphärischer Nahrungsstoffe wieder gute Ernten liefern. Es ist natürlich, dass man die Ernte stets reichlich hätte haben können, wenn zu der Düngung mit Kohlensäure

und Ammoniak immer auch die Bodenbestandtheile, welche man jedesmal durch die Ernte entzog, gegeben wären.

Im zweiten Acker sind alle Nährstoffe enthalten, nur an Phosphorsäure ist Mangel; hier wird eine solche Düngung bedeutende Wirkungen kervorbringen, während Zufuhr von Stickstoff und Kali völlig nutzlos wäre. Wenn nun Jemand mit Phosphorsäure düngte und das nächste Jahr wieder, und er würde in beiden Fällen günstige Erträge erzielen, so könnte er folgern, seinem Acker thäte nur der genannte Nährstoff noth. Mit diesen Düngungen fortfahrend, käme er jedoch bald zur Ueberzeugung, dass eine Steigerung der Erträge nicht mehr eintrete, sondern dass sie fortwährend trotz der grossen Menge der gegebenen Phosphorsäure sinken würden; er hatte ja durch die weggenommenen Ernten die übrigen Nährstoffe vermindert, sein Boden war nur noch reich an Phosphorsäure.

Auf dieselbe Weise würde einem dritten Acker die Zuführung von Phosphorsäure, Stickstoff und allen übrigen Nährstoffen, ausgenommen das Kali, nutzlos sein, es fehlen dem Acker ja die Alkalien. Eine Düngung mit Kali würde hier sehr am Platze sein. Aber es ist natürlich, dass bei fortgesetzter Kalidüngung im Felde ein Kaliüberschuss und ein Mangel an den übrigen Nährstoffen entstände. Der anfängliche durch die Kalidüngung bewirkte Ertrag würde bald nicht mehr zu erlangen sein.

Nach allen diesem ist die landwirthschaftliche Bedeutung des einen oder anderen pflanzlichen Nährstoffes um so grösser, je weniger der Boden davon enthält; allein sie trifft nicht bloss den Stickstoff, sie bezieht sich auch auf die Phosphorsäure, auf das Kali, auf den Kalk, auf alle übrigen Nährstoffe. Fehlt der Pflanze irgend ein Nährstoff oder ist er nur in geringer Menge vorhanden, so ist der stärkste Ueberschuss aller anderen nicht vermögend, eine gute Ernte zu erzielen; der Ertrag wird sich richten nach dem in kleinster Menge vorhandenen Nährstoff.

Ueber die Wirkungsweise gegebener pflanzlicher Nährstoffe kann nach dem Voranstehenden kein Zweifel mehr bestehen; sie ist immer bedingt durch den Gehalt des Bodens an aufnehmbaren Nährstoffen, durch ihr gegenseitiges Verhältniss und durch ihre Vertheilung.

Kennt man die Beschaffenheit seines Bodens und das Product, welches man darauf erzielen will, so ist von vorn herein die mögliche Wirkung eines Düngemittels gegeben. Alle Düngungsversuche, welche den grösseren oder geringeren Werth eines Düngestoffes beweisen sollen, thun dies nur für die Fläche Feld, worauf sie angestellt wurden; auf einem daneben liegenden Stück Land, mit derselben Frucht bestellt, kann die Wirkung des betreffenden Düngemittels wieder eine ganz verschiedene sein. Die Düngungsversuche der Münchener Versuchsstation ergaben dies bestimmt; je nach dem Gehalte des Feldes war, bei gleicher Frucht, die Wirksamkeit derselben Düngestoffe eine sehr verschiedene [1]).

Nur wenn dem Nahrungsbedürfnisse der Pflanzen in der gehörigen Weise Genüge geleistet wird, d. h. wenn die Pflanzen ihre Nahrung

---

[1]) Ergebnisse d. Münchner Versuchsstation 1859, Heft II; man vergleiche auch die bezüglichen Versuche von Reuning in seiner Schrift: Justus von Liebig und die Erfahrung. Dresden, 1861.

in der gehörigen Form, in der gehörigen Menge und dem richtigen Verhältnisse der einzelnen Nährstoffe vorfinden, wird von einer gedeihlichen Entwickelung derselben die Rede sein können.

Die Pflanze muss ihre Nahrung in der Aufnahmsform vorfinden.

Der Boden besitzt eine höchst merkwürdige Eigenschaft. Kommen nämlich wässerige Lösungen der pflanzlichen Nährstoffe, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kali, Natron, Ammoniak mit ihm in Berührung, so entzieht er dem Wasser die Nährstoffe und hält sie in einer Weise zurück, so dass reines und kohlensaures Wasser keine lösende Wirkung mehr darauf äussern. Liebig zeigte, dass diese Eigenschaft nicht von einer bestimmten im Boden enthaltenen chemischen Verbindung abhängig sei, sondern allen culturfähigen Böden, wenn auch in verschiedenem Grade, zukomme. Die Erscheinung beruht auf zwei verschiedenen Ursachen; die eine ist rein physikalischer Art, sie ist ein Act der Flächenanziehung, die andere Ursache ist eine chemische[1]). Die erwähnte Eigenschaft der Ackererde, das sogenannte Absorptionsvermögen derselben, ist von höchster Bedeutung für die Pflanzenernährung; der Boden ist durch sie gegen die auslaugende Wirkung des Regens geschützt, er kann nur schwierig Verluste an dem zum Wachsthume der Pflanzen unentbehrlichen und in verhältnissmässig geringer Menge vorhandenen Nährstoffe erleiden. Versuche haben dieses wiederholt bewiesen. Böden, welche mit Gras angepflanzt waren und Düngungen von Phosphorsäure (in Form von aufgeschlossenem Phosphorit) und von Kali (als kohlensaures, salpetersaures und schwefelsaures Salz) erhalten hatten, verloren durch das in den Untergrund abziehende Wasser nur äusserst geringe Mengen dieser Nährstoffe.

Während eines Jahres (Sommers und Winters) gingen auf eine Hectare über $3^1/_2$ Millionen Liter Wasser durch eine 25 Centimeter hohe Bodenschicht; die Hectare hatte 164 Kilogrm. Phosphorsäure (678 Kilogrm. aufgeschlossenen Phosphorit) und 960 Kilogrm. Kali als Düngung erhalten. Das durch den Boden gegangene Wasser enthielt keine Phosphorsäure; die durchgegangene Kalimenge während eines Jahres betrug pro Hectare 23,7 Kilogrm. im Durchschnitt[2]).

Aber auch in anderer Beziehung ist die Absorptionskraft des Bodens von höchster Bedeutung für den pflanzlichen Ernährungsprocess. Man hat allen Grund anzunehmen, dass die Form, in welcher die absorptionsfähigen Nährstoffe von der Pflanze aufgenommen werden, diejenige ist, in welcher sie von dem Boden absorbirt sind. Die Pflanze kann sich z. B. ihren Kalibedarf nicht aus schwefelsaurem Kali oder Chlorkalium bilden, denn es scheint nicht, als ob die Pflanzenwurzel diese Salze zersetzen, Salzsäure und Schwefelsäure zurücklassen, und nur das Kali aufnehmen werde. So lange Salzsäure oder Schwefelsäure irgend eine Verwendung im pflanzlichen Organismus finden, ist es möglich, dass diese beiden Salze auch die Quelle sind, woraus die Pflanze ihen Kalibedarf decken kann. Ist aber dem Bedarf der Pflanze an Säuren Genüge geleistet, so kann eine Verwendung des Chlorkaliums oder des schwefelsauren Kali nicht mehr weiter stattfinden. Es ist ferner kaum anzunehmen, dass die Umsetzung dieser beiden Salze im

---

[1]) Man vergl. d. Art. Boden, u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV. S. 109.
[2]) Zöller, Ergebnisse d. Münchner Versuchsstation 1861, Heft III, S. 82.

Inneren der Pflanzen geschehe und die Säure nach der Aneignung des Kali aus ihrem Organismus wieder ausscheide. Der Boden stellt die für die Pflanze zuträgliche Form der Nahrungsstoffe her, das Chlorkalium und das schwefelsaure Kali werden zersetzt, das Kali wird absorbirt und so für die Pflanze aufnahmefähig und nutzbringend gemacht.

Die Pflanze muss ihre Nahrung in gehöriger Menge vorfinden.

Giebt, wie erwähnt, der Boden keinen der wichtigsten pflanzlichen Nährstoffe an das Wasser ab, sondern entzieht dieselben einer mit ihm in Berührung kommenden Lösung, so wird den Pflanzen ihre Nahrung nicht durch eine solche zugeführt. Die Pflanzenwurzel muss sich ihre Nahrung selbst suchen; sie nimmt dieselbe in unmittelbarer Berührung mit den Bodentheilchen auf; unter Mitwirkung der Pflanzenwurzel werden die absorbirten Nährstoffe wieder löslich und treten als gelöste Körper in den Organismus der Pflanze ein. Die Art und Weise, wie die von dem Boden absorbirten pflanzlichen Nährstoffe von der Wurzel aufgenommen werden, scheint sehr einfach zu sein. Jede Wurzel irgend welcher Landpflanze, und von diesen ist hier die Rede, enthält eine fixe Säure, aller Wahrscheinlichkeit nach in Form eines sauren Salzes (Liebig). Füllt man eine Röhre mit destillirtem Wasser und ertheilt dem Wasser durch einige Tropfen Salzsäure, Essigsäure, Citronsäure, Weinsteinlösung u. s. f. eine saure Reaction, und streut, nachdem die vollständig gefüllte Röhre mit Blase überbunden ist, etwas phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, Erde welche Kali absorbirt enthält etc., auf die äusserlich abgetrocknete Blase, so lässt sich schon nach sehr kurzer Zeit in der Flüssigkeit der Röhre: Phosphorsäure, Kalk, Ammoniak, Magnesia, Kali nachweisen. Die saure Flüssigkeit, mit welcher die Membran imbibirt ist, bringt die angewandten unlöslichen Stoffe zur Lösung.

Es ist einzusehen, die in der Erde wachsende Wurzel kann ohne jegliche Wurzelausscheidung die Aufnahme der absorbirten und unlöslichen Nährstoffe bewerkstelligen. Die Aufnahme derselben direct von der Ackerkrume scheint überhaupt bei den Landpflanzen die Regel zu sein; eine gleichzeitige Mitaufnahme von Wasser erleichtert natürlich das Eindringen in die Zellen der Wurzel sehr. — Ueber die Natur der Säuren oder sauren Salze, welche sich in der Wurzelspitze finden, weiss man kaum etwas; allein es ist gewiss, ihr Studium wird eine reiche Quelle der Erkenntniss abgeben; dass gewisse Bestandtheile des Bodens gar nicht in den Pflanzen anzutreffen sind, mag sich vielleicht aus der Natur der Wurzelsäuren erklären.

Wenn Liebig sagte: die Landpflanzen empfangen ihre Nährstoffe nicht aus einer im Boden befindlichen Lösung, so war, abgesehen von allem Anderen, dieser Ausspruch dadurch begründet, weil die zum Gedeihen der Pflanzen nothwendigen Nährstoffe sich überhaupt nicht in der Bodenflüssigkeit finden. Ein Zweifel über die Möglichkeit der Aufnahme von Nährstoffen aus Lösungen konnte nie bestehen. Es war eine andere Frage: können die Landpflanzen bei Ausschluss des Bodens in wässerigen Lösungen der Nährstoffe vegetiren und vermehren sie hierbei ihre Masse, so dass von einem wirklichen Wachsthume gesprochen werden kann; mit anderen Worten: gelingt es, Lösungen der pflanzlichen Nährstoffe herzustellen, welche dieselben in einer der-

artigen richtigen Qualität und Menge enthalten, wie die Pflanzen in ihren verschiedenen Vegetationsperioden es verlangen? Die Versuche haben zu einer bejahenden Antwort geführt, wenn auch bis jetzt nur mit einer Pflanze, dem Mais, dessen Ernährung in wässerigen Lösungen vorzugsweise gelungen ist. Sachs[1]) theilte zuerst günstige Versuche der Art mit; später auch Knop[2]) und Stohmann[3]). Knop machte interessante Mittheilungen. Bis jetzt gelang es ihm nicht, Pflanzen in wässerigen Lösungen zu erziehen, welche zur Familie der Leguminosen gehören, namentlich nicht *Pisum-* und *Phaseolusarten*, *Ervum*, *Lens*, *Vicia Faba*[4]). Die Pflanzen brachte er ohne Schwierigkeiten bis zur Blüthe, aber sie entwickelten keine Zweige, und das erhaltene Trockengewicht erreichte nur im günstigsten Falle das 2- bis 4fache Gewicht des Samens. In gleicher Weise erhielt Knop nur abnorme Pflanzen, so oft er versuchte, Sommer- oder Winterrübsen, Zuckerrüben, Sonnenrosen (*Helianthus annuus*) und einige Brassicaarten in Wasser zu ziehen. Kresse und Gerste entwickelten sich annäherungsweise normal, die Vegetation des Mais kann jedoch als gelungen betrachtet werden. Knop[5]) hat sein Verfahren genau beschrieben. Hiernach ist es möglich, die Maispflanze von dem Samen bis zur Samenerzeugung annähernd normal zu erziehen, wenn die Pflanze durch ihre Blätter aus der Atmosphäre Kohlensäure, und durch ihre Wurzeln eine Lösung aufnehmen kann, die schwefelsaure und salpetersaure Magnesia, salpetersauren Kalk und salpetersaures Kali, sowie phosphorsaures Kali enthält, während sich noch in derselben phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaurer Kalk suspendirt befindet. Diese werden durch zeitweiliges Aufschütteln der Flüssigkeit auf die Wurzel gebracht; sie sollen, indem die Wurzeln kohlensaures Alkali ausscheiden, direct aufgenommen werden. Knop meint es werde zuvörderst von der Pflanze der salpetersaure Kalk, die salpetersaure Magnesia und das salpetersaure Kali, behufs der Bildung der Eiweisssubstanzen, zersetzt; dann trete das Kali als kohlensaures wieder aus der Wurzel aus, entziehe aber sofort an der Oberfläche dem phosphorsauren Eisenoxyd die Säure und mache dieses basisch. Die Maispflanzen entwickelten sich in den gehörig zubereiteten Lösungen ohne Natron und ohne Ammoniak. Nach Knop ist es, wie schon erwähnt, möglich, dass die Pflanzen ihren Stickstoffgehalt einzig und allein aus der Salpetersäure bilden können. Die Phosphorsäure wurde der Lösung während 5 Perioden, ohne dass eine Spur zurückblieb, entzogen; die Magnesia wurde vorzugsweise zur Zeit der Samenbildung verwendet. Knop setzte seine Pflanzen während der fünf ersten Perioden ihres Wachsthums, nach Ablauf einer jeden Periode, unter Zusatz von phosphorsaurem Eisenoxyd, in frische Nährstofflösung; nach dieser Zeit jedoch nur noch in destillirtes Wasser. Während der sechsten Periode gaben sie hierbei an das Wasser geringe Mengen von Kali, Kalk und Phosphorsäure, aber keine Magnesia ab.

Stohmann stellte Lösungen her, welche die Aschenbestandtheile der Maispflanze so enthielten, dass auf 1 Thl. Körnerasche 50 Thle. Strohasche trafen. In dieser Combination erhält die Maispflanze, nach

---

[1]) Sachs, Botan. Zeitg. 1860, S. 113. — [2]) Knop, Chem. Centralbl. 1861, S. 563 u. 577. — [3]) Nachr. v. d. K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1861, S. 237. — [4]) Chem. Centralbl. 1861, S. 563. — [5]) Chem. Centralbl. 1861, S. 636.

den Mittelzahlen der Analysen, ihre Mineralbestandtheile in folgenden Verhältnissen:

Kali	35,9	Schwefelsäure	5,2
Natron	1,0	Chlor	1,3
Kalk	10,8	Phosphorsäure	9,1
Magnesia	6,0	Kieselsäure	28,4
Eisenoxyd	2,3		

Auf 1 Thl. Phosphorsäure wurden ausserdem noch 2 Thle. Stickstoff in Form von salpetersauren und Ammoniaksalzen gegeben. Die Normalnährstoffflüssigkeit enthielt auf 1 Liter 3 Grm. der Nährstoffe der Maispflanze. Die Lösung reagirte schwach alkalisch und wurde mit etwas verdünnter Salzsäure schwach angesäuert; weil in einer alkalischen Lösung die Vegetation unmöglich ist, während sie in einer schwach sauren ganz gut vor sich geht. Ausserdem war eine Zersetzung eingetreten und es hatte sich phosphorsaurer Kalk ausgeschieden. In der so hergestellten Lösung vegetirten die Maispflanzen; sie wurden von Zeit zu Zeit in frische Mengen der Normalnährstofflösung gebracht. Stohmann schliesst daher: eine normale Vegetation ist bei der Maispflanze bei Ausschluss des Bodens möglich, sobald die mineralischen Nährstoffe im richtigen Verhältniss ihr in schwach saurer Lösung, die in 1000 Thln. nicht mehr als 3 Thle. Trockensubstanz enthält, dargeboten werden [1]).

Es ist gesagt worden, der Boden giebt an das Wasser, welches er enthält, keinen der absorbirten pflanzlichen Nährstoffe ab; nur unter Mitwirkung der Pflanzenwurzel werden die Nährstoffe aufgelöst und gehen als Lösung in die Zelle ein. Nun entziehen zwar die Culturpflanzen einer Hectare Land im Verhältniss zu den darin enthaltenen Nährstoffmengen nur einen sehr geringen Antheil; allein da die Wurzeln nicht mit allen Bodenpartikelchen, sondern nur mit einem geringen Theile derselben in Berührung kommen, so müssen gerade diese die Mengen Nährstoffe aufnahmsfähig enthalten, welche die Pflanzen zu ihrem Gedeihen bedürfen. Die Pflanze muss also ihre Nahrung an der Stelle vorfinden, wo sie wächst; die Grösse der Nahrungsaufnahme durch die Wurzel, die Wachsthumsbedingungen vorausgesetzt, wird daher abhängen: von der Grösse ihrer aufsaugenden Oberfläche und von der Menge der aufnahmsfähigen Nährstoffe, welche jedes Theilchen der Ackerkrume, das mit der Wurzel in Berührung kommt, enthält.

Die soeben gegebene Betrachtung führt aber zur Menge der Nährstoffe, welche in einer Bodenfläche enthalten sein müssen, um einen bestimmten Ertrag zu liefern. Denken wir uns, eine Gerstenpflanze habe eine solche aufsaugende Wurzeloberfläche, dass sie hierdurch befähigt sei, dem Boden $^1/_{100}$ seiner Aschenbestandtheile zu entziehen, so ergiebt sich leicht die bedeutende Menge von Kali, Phosphorsäure, Kiesel-

---

[1]) Die in Lösungen wachsenden Landpflanzen befinden sich, abgesehen von dem Standorte, schon ihrer Nahrung gegenüber in anderen Verhältnissen, als die im Boden wachsenden. Eine in letzterem wachsende Pflanze findet natürlich weder Chlornatrium, noch salpetersaures oder schwefelsaures Kali u. s. w. vor. Ausserdem werden sich auch die Wurzeln der in Lösungen oder im Boden wachsenden Landpflanzen verschieden verhalten, während die in ersteren wachsende Wurzel, sich auf ihrer ganzen Oberfläche aufsaugend verhält, geschieht die Aufsaugung der im Boden wurzelnden Pflanze nur an der Wurzelspitze; die letztere Wurzel befindet sich in einem von Zeit zu Zeit austrocknendem Medium und ihre Oberfläche überzieht sich daher sehr bald mit Korksubstanz.

säure etc., welche eine Hectare Land im aufnahmsfähigen Zustande und auf das Genaueste vertheilt enthalten muss, um eine mittlere Gerstenernte zu liefern.

Eine Hectare Land liefert einen mittleren Ertrag an Gerstenkörner von 2300 Kil. und an Gerstenstroh von 4000 Kil. (E. Wolf); hierdurch wird dieser Fläche entzogen: Kali 35,50 Kil., Natron 21,45 Kil., Phosphorsäure 30,52 Kil., Kieselsäure 137,68 Kilogrm. Bei der oben angeführten Wurzeloberfläche der Gerstenpflanze müssten nun, sollte die Hectare diese Menge Nährstoffe liefern können, auf 25 Centimeter Tiefe gleichmässig darin vertheilt sein: Natron 1145 Kil., Kali 3550 Kil., Phosphorsäure 3057 Kil., Kieselsäure 13767 Kil.

Wie man sieht, muss der obigen Berechnung zufolge eine sehr bedeutende Menge pflanzlicher Nährstoffe im Boden enthalten sein, soll er eine Mittelernte liefern. Versuche, welche nahe bei München, in Bogenhausen, Schleissheim und Weyhenstephan angestellt wurden, dürften zur Bestätigung des Erwähnten dienen [1]).

Der Boden enthält Kilogramme:

	Bogenhausen.	Schleissheim.		Weyhenstephan.
		A.	B.	
Kali	2950	4591	2617	5922
Natron	369	973	231	4614
Phosphorsäure	3350	2376	1212	5213
Lösliche Kieselsäure	17753	14488	13335	14175

Vergleicht man die Menge der Bodenbestandtheile von einer Hectare mit den Mengen Nährstoffe, welche durch eine Ernte von Gerste eben derselben Fläche entzogen werden, so ergeben sich keine Beziehungen. Es ist nicht einzusehen, warum ein Boden, der so viel Kali, Phosphorsäure u. s. w. enthält, nicht im Stande sein sollte, in einem Jahre, das durch glückliches Gedeihen und günstige Erträge sich auszeichnete, den Bedarf der Gerstenpflanze z. B. für eine reichliche Mittelernte zu decken; er macht ja nur einen geringen Bruchtheil von der durch die Bodenanalyse gefundenen Menge Pflanzennahrung aus.

Vergleicht man jedoch die Mengen Nahrungsstoffe, welche oben als nöthig berechnet wurden, um auf 1 Hectare Land eine mittlere Gerstenernte zu erzielen, mit denen, welche durch die Bodenanalyse wirklich gefunden wurden, so ergiebt sich, dass im Bogenhäuser Boden die Mengen der Phosphorsäure und Kieselsäure ausreichend, ja sogar im Ueberschusse vorhanden waren, dass aber die gefundene Kalimenge nur 0,83 einer Mittelernte entsprach, und die Gesammtmenge der Alkalien nur einer solchen von 0,65. Im Schleissheimer Boden war zu wenig Phosphorsäure; im Weyhenstephaner Boden waren die Nährstoffe im Ueberschuss vorhanden.

Es ist freilich nur eine Annahme, aber, wie es scheint, die Wirklichkeit nicht erreichende, die aufsaugende Fläche der Wurzeln der Gerstenpflanzen sei eine solche, dass sie den oben angegebenen Theil an Aschenbestandtheilen dem Boden zu entziehen vermöge; ist sie eine

[1]) Zöller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 28; Ergebn. d. Münchner Versuchsst. 1861, Heft III, S. 156.

kleinere, so muss eine grössere Menge der Nährstoffe in dem Boden enthalten sein, ist sie doppelt so gross, so wäre nur die Hälfte der angeführten Nährstoffe nöthig.

Desgleichen giebt nicht die Summe der Nährstoffe des Bodens ein Maass ab für die Ertragsfähigkeit, sondern sie hängt ab von den Theilen der Summe, die die kleinsten Theilchen der Ackerkrume aufnahmsfähig enthalten, nur diese kommen mit der Wurzel in Berührung.

So sehr auch gestrebt wird, durch die Bodenanalyse die Menge der absorbirten Nahrungsstoffe festzustellen, so kann doch diese Feststellung bei der Natur der Ackerböden nur im günstigen Falle eine annähernde sein. Aber selbst angenommen, die durch die Analyse gefundenen pflanzlichen Nährstoffe seien als absorbirt im Boden enthalten, so kommt es doch noch immer auf den gleichen Sättigungszustand der kleinsten Theilchen und auf ihre vollkommen gleichförmige mechanische Mischung an. Wenn in einem Boden nach der Analyse die Menge absorbirter pflanzlicher Nährstoffe geradezu ausreichend sei, um eine Mittelernte zu erzielen, so ist in den meisten Fällen wegen der ungleichförmigen Mischung und des ungleichen Sättigungszustandes der kleinsten Ackertheilchen anzunehmen, dass die Mittelernte nicht oder nur unter gewissen Bedingungen erzielt würde [1]).

Dieses vorausgeschickt gewinnen die mitgetheilten Zahlen an Interesse, wenn man sie mit den Ernteergebnissen der analysirten Böden vergleicht. Der höchste Ertrag, welchen der Bogenhäuser Boden lieferte, war 1014 Kil. Körner und 1983,5 Kil. Stroh, also die Hälfte einer Mittelernte; der höchste Ertrag des Weyhenstephaner Bodens war 2352 Kil. Körner und 3996 Kil. Stroh, etwas über eine Mittelernte [2]). Die lösliche Phosphorsäure übte daher auf den Boden von Schleissheim die ausserordentlichsten Wirkungen.

Nach dem Vorhergehenden kann es Niemandem einfallen, ein absolut steriles Feld durch Zufuhr aller fehlenden Mineralbestandtheile für den Anbau zu gewinnen. Das Capital, welches hierzu erforderlich wäre, würde den möglichen Nutzen bei weitem überwiegen.

Es ist erwähnt worden: die Grösse der Nahrungsaufnahme durch die Pflanzenwurzel hängt ab von dem Sättigungszustande der kleinsten Bodentheilchen an Nährstoffen, mit welchen die Pflanzenwurzel in Berührung kommt, und von der Grösse der aufsaugenden Wurzeloberfläche. Je reicher der Boden an aufnahmsfähiger, im richtigen Verhältnisse vorhandener Nahrung, und je grösser die Wurzeloberfläche ist, desto mehr pflanzliche Nährstoffe können im Organismus aufgenommen und wirksam werden. Versuche wurden in dieser Richtung von Nägeli und Zöller in Töpfen mit reinem Torfe ausgeführt; dieser erhielt seinem Absorptionsvermögen entsprechend eine ganze, eine halbe und eine viertel Sättigung von pflanzlichen Nährstoffen. Die Nährstoffe waren absorbirt, also unlöslich, im Torfe enthalten, und dem Bedarf gegenüber in einem bedeutenden Ueberschuss. Der Raum welchen 5 Bohnenpflanzen zur Vegetation inne hatten, war in den 3 verschiedenen Versuchen sich gleich. Die Wurzelentwickelung der Pflanzen war, wie sich aus der

---

[1]) Dass wirklich im Bogenhäuser und ebenso im Weyhenstephaner Boden die Vertheilung der durch die Analyse gefundenen pflanzlichen Nährstoffe keine gleichförmige war, beweisen die Wirkungen des Chilisalpeters, Kochsalzes u. s. w. (s. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 185). — [2]) Ergebnisse landwirthsch. u. s. w. Versuche d. Versuchsstation zu München, Heft II, S. 6 u. f.

Vergleichung derselben ergab, in diesem beschränkten Raume, in den drei Versuchen, man kann sagen ebenfalls gleich. Die Ernte verhielt sich nun merkwürdiger Weise nahezu wie 1 : $1/_2$: $1/_4$, wenn man den Ertrag von „ganz gesättigt" mit 1 bezeichnet [1]).

Es ergiebt sich hieraus als allgemeiner Schluss: Bei gleicher Wurzeloberfläche steht der Ertrag, also natürlich auch die Aufnahme der Nährstoffe, in einem geraden Verhältniss zur Menge der Nährstoffe, welches jedes kleinste Bodentheilchen absorbirt enthält.

Die Pflanze muss die pflanzlichen Nährstoffe aber auch in einem richtigen Verhältnisse in dem Boden vorfinden.

Es wurde schon erwähnt: von dem im Minimum im Boden enthaltenen nothwendigen pflanzlichen Nährstoffe ist der Ertrag abhängig. Die oben mitgetheilten Versuche der Münchener Versuchsstation beweisen dieses auf das Bestimmteste. Allein die verschiedenen Culturpflanzen selbst bedürfen verschiedene Mengen der Nährstoffe; ferner sind je nach dem Culturzwecke und je nach der Reihe der organischen Bestandtheile, welche vorzugsweise in der Pflanze zur Entwickelung gebracht werden sollen, verschiedene Verhältnisse der Nährstoffe nöthig; ein anderes Verhältniss derselben gehört zur Blattbildung, ein anderes zur Stengel-, Blüthen- und Fruchtbildung. Die Bildung der stickstoffhaltigen Bestandtheile steht mit der Phosphorsäure in Beziehung, die der stickstofffreien Stoffe, wie Zucker, Stärke u. s. w., mit den Alkalien.

Man kann die Pflanzen bezüglich der verschiedenen relativen Quantitäten der aufgenommenen Nährstoffe in 3 grosse Abtheilungen bringen: in Kieselpflanzen, Kalipflanzen und Kalkpflanzen. Kieselpflanzen sind solche, in denen mehr als die Hälfte der Asche aus Kieselsäure besteht. Die Pflanzen, welche mehr als die Hälfte Kalk in ihrer Asche enthalten, werden den Kalkpflanzen, und diejenigen, welche eine vorwiegende Menge von alkalischen Basen zeigen, den Kalipflanzen zugezählt. Liebig giebt nachstehende Tabelle (s. S. 509) darüber:

Es versteht sich von selbst, dass diese drei Classen durch keine scharfe Grenzen geschieden sind, namentlich nicht wenn wir verschiedene Theile der Pflanzen besonders betrachten; dieselben können häufig unter verschiedene Classen gebracht werden. Allein eine solche Eintheilung giebt wichtige Anhaltspunkte für die Wechselwirthschaft, indem daraus zu ersehen ist, an welchen einzelnen Bestandtheilen der Boden durch die Cultur einer Pflanze vorzugsweise erschöpft wird; sie ergiebt ausserdem in welchen verschiedenen Verhältnissen die Pflanzen die einzelnen Nährstoffe bedürfen.

Die absoluten Mengen der Nährstoffe, welche einer gegebenen Fläche durch die Ernten verschiedener Culturpflanzen entzogen werden, sind gleichfalls sehr verschieden. Für jede Culturpflanze bedarf der

---

[1]) Die Ernte an Samen betrug:

		Ganz gesättigt.	$1/_2$ gesättigt.	$1/_4$ gesättigt. Torf.	Torf ohne Nährstoffe.
Aussaat	Zahl d. Samen	5	5	5	5 Stück.
	Gewicht	4,055 Grm.	4,087 Grm.	3,880 Grm.	3,965 Grm.
Ernte	Zahl d. Samen	103	80	79	14 Stück.
	Gewicht	105,1	74,3	56,7	7,9 Grm.

Die Töpfe in welchen die Versuche ausgeführt wurden, fassten $8^1/_2$ Liter angefeuchtetes Torfpulver.

		Kali- und Natron-salze	Kalk- und Magnesia-salze	Kiesel-säure
Kieselpflanzen	Haferstroh mit Samen (1.) . .	34,00	4,00	62,00
	Weizenstroh (2.)	22,00	7,20	61,05
	Gerstenstroh (2.)	19,00	25,70	55,03
	Roggenstroh (3.)	18,65	16,52	63,89
Kalkpflanzen	Havanna-Taback (4.)	24,34	67,44	8,30
	Deutscher Taback (4.) . . .	23,07	62,23	25,25
	Taback in künstlichem Boden	29,00	56,00	17,00
	Erbsenstroh (4.)	27,82	53,74	7,81
	Kartoffelkraut (5.	4,20	59,40	36,40
Kalipflanzen .	Wiesenklee (1.)	39,20	56,00	4,90
	Maisstroh (2.)	71,00	6,50	18,00
	Weisse Rüben	81,60	18,40	—
	Runkelrüben (6.)	88,00	12,00	—
	Kartoffelknollen (6.)	85,81	14,16	—
	Helianthus Tuberosus (7.) . .	84,30	15,70	—

Pflanzenproducent ein anderes Verhältniss der Nährstoffe in seinem Boden; er bedarf es ferner da, wo sich die Wurzel befindet. Eine richtige Wechselwirthschaft muss daher die Culturpflanze so auswählen, dass sie dem Verhältnisse der pflanzlichen Nährstoffe, welche der Boden entweder schon enthält oder welche ihm zugeführt werden, entsprechen; die Pflanzen müssen gleichzeitig eine Art der Bewurzelung haben, entsprechend der Vertheilung der Nährstoffe in den verschiedenen Tiefen des Bodens.

Denken wir uns einen vierjährigen Fruchtumlauf von Weizen, Kartoffeln, Gerste und Klee, so entziehen diese 4 Culturpflanzen in einer mittleren Ernte einer Hectare Boden in Kilogrammen:

	Phosphorsäure	Kali	Kalk	Magnesia	Kieselsäure
Weizen . . .	35,2	61,5	20,9	14,0	175,4
Kartoffeln . .	27,3	102,7	7,0	18,5	10,8
Gerste . . .	30,5	60,5	21,6	13,7	138,6
Klee	36,2	144,0	158,4	48,0	26,0
	129,2	368,7	207,9	94,2	350,8

Wird die Magnesia = 1 gesetzt, so müssen die anderen Nährstoffe in folgendem Verhältnisse im Boden vorhanden sein, wenn er zur bezeichneten Fruchtfolge tauglich sein soll:

Phosphorsäure	Kali	Kalk	Kieselsäure
1,4	3,9	2,6	3,2

Eine Abänderung dieses Verhältnisses durch einseitige Vermehrung irgend eines Nährstoffes würde auf den Ertrag kaum erhöhend wirken, sie könnte im günstigsten Falle höchstens eine Abänderung des chemischen Processes in der Pflanze hervorrufen; oder, da aller Wahrscheinlichkeit nach in den verschiedenen Zellen auch verschiedene chemische Processe vor sich gehen, zu welcher verschiedene Quantitäten und Qualitäten der Nährstoffe nöthig sind, diese Processe vorzugsweise begünstigen, und so könnten einzelne Pflanzenorgane oder einzelne Stoffreihen vorzugsweise zur Entwickelung gelangen.

Aber es ist auch einzusehen, wenn man bedenkt, dass die aufnehm-

[1]) 1. Wiegmann und Pollstorf, 2. de Saussure, 3. Fresenius, 4. Hertwig, 5. Berthier und Braconnot, 6. Hruschauer, 7. Braconnot.

baren wichtigen pflanzlichen Nährstoffe im absorbirten Zustande im Boden sich vorfinden, dass sie entsprechend der Länge der Wurzeln vertheilt sein müssen. Klee z. B. wird in einem Boden, dessen oberste Schicht noch so reich an Nährstoffen ist, nicht fortkommen; der Klee muss so weit seine Wurzel geht dieselben in dem richtigen Verhältnisse im Boden vorfinden.

Es ist deshalb nöthig für den Pflanzenproducenten, genau die Verhältnisse der pflanzlichen Nährstoffe, welche zur Erzielung eines bestimmten Ertrages nöthig sind, sowie die Bewurzelung der Culturpflanzen zu kennen. Die Wechselwirthschaft und ein vernünftiges Düngungssystem gründen sich auf diese Kenntniss.

Wenn es nun feststeht: die Pflanzen müssen ihre Nährstoffe in der richtigen Form, der gehörigen Menge und dem ihrer Zusammensetzung entsprechenden Verhältnisse im Boden vorfinden; wenn ausserdem durch jede Ernte dem Boden eine bestimmte Summe seiner Nährstoffe in den Producten entzogen wird, so ist leicht einzusehen, dass die durch die Ernte dem Boden entzogenen Nährstoffe wieder ersetzt werden müssen, wenn ihm die Fähigkeit bleiben soll, weitere Ernten zu liefern. Dieser Ersatz geschieht durch den Dünger.

Ein Düngemittel ist also ein Pflanzennahrungsmittel; es muss so zusammengesetzt sein, dass es dem Boden immer das zuzuführen vermag, was ihm an Nährstoffen durch die Ernte entzogen wurde; es muss alle pflanzennährenden Stoffe in Verbindungen enthalten, woraus sich die Ackerkrume die für das Gedeihen der Pflanze nothwendige Form bilden kann. Je nach der Beschaffenheit der Düngemittel muss der Sättigungszustand der Ackerkrume leichter oder schwerer erreicht werden. Werden Düngemittel in schwer löslichen Verbindungen angewendet, so muss die Bearbeitung des Feldes eine sehr gründliche, der Jahrgang darf kein trockener sein. Bei Anwendung flüssiger Düngemittel wird die Sättigung der Ackerkrume besser und vollkommener erreicht. —

Es ist schon erwähnt worden, dass man alle Stoffe, welche dem Acker gegeben eine Ertragserhöhung hervorbringen, Dünger nenne. Man unterscheidet also nicht zwischen einem blossen Bodenverbesserungsmittel und einem Düngemittel, und doch scheint diese Unterscheidung geboten, wenn eine klare Einsicht über die Wirkungsweise verschiedener Dünger genannter Substanzen gewonnen werden soll.

Es ist nothwendig, zuerst die Fragen über Fruchtbarkeit und Ertrag etwas näher zu beleuchten, um auf so gewonnener Grundlage die Unterscheidung zwischen Bodenverbesserungsmittel und Düngemittel präciser darlegen zu können.

Von was hängt die Fruchtbarkeit, d. i. die Ernährungsfähigkeit, eines Ackers ab?

Sie hängt ab von dem Gehalte des Bodens an Nahrungsstoffen in jedem Theile des Querschnittes desselben abwärts, so weit die Wurzel reicht. — Die chemische Bodenanalyse ist hier das einzige Mittel diese Frage zu beantworten. Je mehr es uns gelingt, von einem Acker eine gute Durchschnittsprobe zu erhalten, desto bestimmter kann sich die chemische Analyse über die Fruchtbarkeit des Ackers aussprechen. Allein es wird uns nicht gelingen, durch eine chemische Bodenanalyse allein die andere Frage zu beantworten: Von was hängt der Ertrag ab?

Es ist bereits erwähnt, dass der Ertrag abhängig ist von der Quantität der in der Zeit im pflanzlichen Organismus zur Wirkung gekom-

menen Nährstoffe. — Eine ausführlichere Erörterung dieser Frage ist jedoch hier geboten.

Der Ertrag hängt ab, die Möglichkeit des Pflanzenwuchses vorausgesetzt: 1) von der Menge und dem richtigen Verhältnisse der pflanzlichen Nahrungsstoffe, welche jedes kleinste Theilchen der Ackerkrume absorbirt enthält; 2) von der Anzahl der Wurzeln und der Grösse ihrer aufsaugenden Oberfläche; 3) von den physikalischen Bodeneigenschaften.

Mit dem Namen physikalische Bodeneigenschaften bezeichnet man einen Zustand des Bodens, welcher abhängig ist von dessen Mischung (mechanischer und chemischer), und der im Zusammenhange steht mit dem Gedeihen der Pflanzen. — Mechanische Bearbeitung des Bodens, Zuführung gewisser organischer (z. B. Humus) und unorganischer Stoffe (z. B. Mergel), und Entwässerung bedingen hauptsächlich diesen Zustand.

Der Zustand des Bodens ist aber kein Pflanzenernährungsmittel, der Boden erzeugt durch denselben keine Pflanzenmasse; seine Wirkung erstreckt sich hauptsächlich nach folgenden Richtungen:

a) Ein passender Bodenzustand vermindert die Widerstände, welche sich der Wurzel beim Aufsuchen ihrer Nahrung entgegenstellen;
b) die Vertheilung der Nährstoffe sowie die Absorptionsfähigkeit für dieselbe steht mit ihm in Beziehung;
c) der gehörige Bodenzustand unterstützt die allgemeinen Existenzbedingungen der Pflanzen; er ist ein Correctiv des Klimas.

Das ganze Streben der praktischen Landwirthschaft bezieht sich auf die Erhaltung der Ernährungsfähigkeit (Fruchtbarkeit) und auf die Verbesserung des Zustandes ihres Bodens. Die Erhaltung der Fruchtbarkeit des Bodens geschieht durch die Düngemittel; die Verbesserung des Bodenzustandes durch die Bodenverbesserungsmittel. Es ist einzusehen, ein Düngemittel kann gleichzeitig ein sehr zweckmässiges Bodenverbesserungsmittel sein, z. B. der Mist, und ein Bodenverbesserungsmittel enthält oft wichtige pflanzliche Nährstoffe, z. B. der Mergel.

Der Zweck des Düngens ist also strenge genommen die Erhaltung der Fruchtbarkeit der Felder durch einen Ersatz der Bodenbestandtheile, der im Verhältniss zum Verbrauche steht. Dieser Ersatz geschieht vor Allem in den Excrementen der Thiere und Menschen.

Um eine richtige Vorstellung über die Wirkungsweise und Zusammensetzung dieser Excremente zu gewinnen, ist es nöthig, einen Blick auf den Haushalt des thierischen Lebens zu werfen.

Der Thierkörper besteht aus denselben Stoffen, welche als die Bestandtheile des Pflanzenkörpers bezeichnet wurden. Diese Stoffe werden ihm ohne Ausnahme von den Pflanzen geliefert. Beim Pflanzenfresser findet dieser Uebergang auf directem, beim Fleischfresser auf indirectem Wege statt. Trotz der fortdauernden Stoffzufuhr in den Speisen beobachten wir, dass sich das Gewicht des ausgewachsenen Thierkörpers nicht ändert. Dieses Gewicht ist innerhalb gewisser Schwankungen eine constante Grösse. Es könnte dies nicht sein, wenn nicht gleichzeitig ein Austreten stattfände.

In der That wird in jedem Lebensaugenblicke ein aliquoter Theil des thierischen Körpers aus dem Organismus entfernt. Kohlenstoff und Wasserstoff, durch den eingeathmeten Sauerstoff verbrannt, kehren in

der Form von Kohlensäure und Wasser in die Atmosphäre zurück; der Stickstoff findet sich in dem Harn als Harnstoff wieder. Das ausgetretene Gewicht wird durch die verzehrten Blutbestandtheile der Pflanze wieder ersetzt; durch die Verdauung gehen sie in Blut über, aus welchem sich alle Organe stündlich neu produciren. Die in der Nahrung erhaltenen Mineralsubstanzen treten auf den Secretionswegen aus dem Körper wieder aus, die unlöslichen durch den Darmcanal, die löslichen durch die Harnblase. Bei den Grasfressern werden ausser den unlöslichen Mineralkörpern noch eine Menge anderer, ebenfalls von den Pflanzen gelieferter Substanzen, als Holzfaser, Chlorophyl, Wachs und dergl., welche nicht verdaubar sind, durch den Darmcanal entfernt. Die festen Excremente der Fleischfresser enthalten fast lediglich die anorganischen Bestandtheile der genossenen Nahrung.

Wir haben demnach in den festen und flüssigen Excrementen des Thieres die Asche der Speisen, welche ihm zur Nahrung gedient haben; die Fäces enthalten die im Wasser unlöslichen Aschenbestandtheile, der Harn die löslichen: die Alkalien, ihre Verbindungen mit Phosphorsäure u. s. w.

Folgende Analysen geben einen näheren Aufschluss über die Natur der Mineralbestandtheile verschiedener Thierexcremente.

I. Analyse der Asche menschlicher Excremente nach Porter[1]).

II., III., IV., V. Aschenanalysen der Excremente von Pflanzenfressern, nach J. B. Rogers[2]). II. Aschenanalyse der Excremente von Schweinen, III. von Kühen, IV. von Schafen, V. von Pferden.

VI. Analyse der Asche von Hundekoth, nach Vohl[3]). 100 Thle. getrockneter Koth enthielten 14,15 organische und 85,85 anorganische Bestandtheile.

Die Excremente waren frei von Urin und Sand gesammelt; sie enthielten frisch:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Wasser	—	77,13	82,45	56,47	77,25	—
Feste Theile	—	22,87	17,55	43,55	22,75	—
100 Thle. getrockneter Excremente gaben Asche	6,7	37,17	15,23	13,49	13,36	85,85
Kieselsäure	—	13,19	62,54	50,11	62,40	Spuren
Kali	6,10	3,60	2,91	8,32	11,30	0,35
Natron	5,07	3,44	0,98	3,28	1,98	0,52
Chlornatrium	4,33	0,89	0,23	0,14	0,03	—
Phosphorsaures Eisenoxyd	2,50 †	10,35	8,93	3,98	2,73	0,01 ††
Kalk	26,46	2,03	5,70	18,15	4,63	50,14
Magnesia	10,54	2,24	11,47	5,45	3,84	0,11
Phosphorsäure	36,03	0,41	4,76	7,52	8,13	40,14
Schwefelsäure	3,13	0,90	1,77	2,69	1,83	—
Kohlensäure	5,07	0,60	—	Spuren	—	8,68
Sand	—	61,37	—	—	—	—
Manganoxyd	—	—	—	Spuren	—	0,05 Chlor
	99,23	99,22	99,30	99,64	99,80	100,00

†) Eisenoxyd. ††) Eisenoxyd und Verlust.

[1]) Porter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 109. — [2]) Rogers, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 85. — [3]) Vohl, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 85.

	VII.	VIII.	IX.
Phosphorsaurer Kalk . . .	66,5	5,0	10,9
Phosphorsaure Magnesia .	—	—	10,0
Phosphorsaures Natron . .	—	36,2	—
Phosphorsaures Eisenoxyd	} 5,5	—	8,5
Schwefelsaures Natron . .		—	—
Schwefelsaures Kali . . .		—	—
Kohlensaurer Kalk	—	18,7	2,7
Schwefelsaurer Kalk . . .	Spur	—	3,1 [1]
Kieselsäure	10,6	40,0	63,7
Kohle und Verlust	12,0	—	1,3

VII. Analyse der Menschenkothasche von Berzelius, VIII. der Pferdekothasche von Jakson, IX. der Kuhkothasche von Haidlen.

Nach Porter's [2]) Analyse ist die Zusammensetzung der Asche des Menschenharns [3]) in 100 Thln.:

Natron	1,33	Kalk	1,15
Chlornatrium	67,26	Eisen	Spur
Kali	13,64	Phosphorsäure . . .	11,21
Magnesia	1,34	Schwefelsäure	4,06

v. Bibra [4]) untersuchte den Harn von Pflanzenfasern, und zwar unter Berücksichtigung des genossenen Futters; die Resultate seiner Analysen sind, berechnet für 100 Thle. Harn, folgende:

	Von Pferden	Von Schweinen	Von Ochsen	Von Ziegen	Von Schafen
In Wasser lösliche Salze	23,4	9,09	24,42	8,50	19,57
„ „ unlösliche Salze . . .	18,8	0,88	1,50	0,80	0,52
Wasser	835,10	981,9	912,0	980,0	928,9
Feste Bestandtheile	82,7	18,13	62,1	10,7	51,0
100 Theile Asche der verschiedenen Harne enthalten:					
Kohlensauren Kalk	12,50	—	1,07	Spur	0,82
Kohlensaure Magnesia	9,46	—	6,93	7,3	0,46
Kohlensaures Kali	46,09	12,10	77,28	Spur	—
Kohlensaures Natron	10,33	—	—	53,0	42,45
Schwefelsaures Kali	—	—	13,30	—	2,98
Schwefelsaures Natron	13,04	7,00	—	25,0	7,72
Phosphorsauren Kalk	} —	8,80	—	—	0,70
Phosphorsaure Magnesia					
Phosphorsaures Natron	—	19,00	—	—	—
Chlornatrium	6,94	53,10	0,30	14,7	32,01
Kieselsäure	0,55	—	0,35	—	—

[1]) Nebst etwas Chlorkalium und Kupfer.

[2]) Porter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 109; man vergl. auch Fleitmann, Pogg. Annal. Bd. LXXVI, S. 218 (Menschenharn u. Koth).

[3]) Die Zusammensetzung des Harns von Menschen und Thieren s. unter Harn.

[4]) Bibra, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 98. — Eine Analyse des Pferdeharns von Vauquelin und Fourcroy ergab in 1000 Theilen: kohlensauren Kalk = 11; kohlensaures Natron = 9; benzoësaures Natron = 24; Chlorkalium = 9; Harnstoff = 7; Wasser und Schleim = 940 Theile.

Boussingault [1]) fand bei seinen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Harns der Grasfresser in 1000 Theilen Harn:

	Von Schweinen	Von Kühen	Von Pferden
Harnstoff	4,90	18,48	31,00
Hippursaures Kali	0,00	16,51	4,74
Milchsaures Kali	nicht	17,16	11,28
Milchsaures Natron	bestimmt	—	8,81
Zweifach-kohlensaures Kali	10,74	16,12	15,50
Kohlensaurer Kalk	Spuren	0,39	10,82
Kohlensaure Magnesia	0,87	5,03	4,16
Schwefelsaures Kali	1,98	3,60	1,18
Chlornatrium	1,28	1,52	0,74
Kieselsäure	0,07	Spuren	1,01
Phosphorsäure	0,44	0,00	0,00
Wasser und nicht bestimmte organische Substanzen	978,70	921,19	910,76

Halten wir den oben aufgestellten Grundsatz fest, dass die anorganischen Bestandtheile der Thierexcremente nichts anderes als Pflanzenaschen sind, so bedarf es eigentlich keiner Analysen derselben mehr. Diese Analysen werden jedesmal zu anderen Resultaten führen, wenn andere Nahrung genossen wurde. In jedem einzelnen Falle können wir aus dem Gewichte dieser Nahrung, aus der bekannten Zusammensetzung ihrer Asche mit der grössten Schärfe auf die Menge und Zusammensetzung des anorganischen Theils der Excremente schliessen. Als Beispiel möge hier eine Vergleichung der Mengen Mineralsubstanzen Platz finden, welche Pferde und Kühe im Futter verzehren und in Excrementen wieder ausstossen, (nach Boussingault's Bestimmungen [2]).

Vom Pferde wurden an Bodenbestandtheilen aufgenommen: in 7500 Grm. Heu 582 Grm., in 2270 Grm. Hafer 77 Grm., im Wasser 13 Grm. zusammen 672 Grm. Vom Pferde wurden ausgestossen: im Harn 110 Grm., in den Fäces 575 Grm., zusammen 685 Grm. Bodenbestandtheile. — Von der Kuh wurden aufgenommen: in 15000 Grm. Kartoffeln 208 Grm., in 7500 Grm. Grummet 632 Grm., im Getränk 50 Grm., zusammen 890 Grm. Bodenbestandtheile. Von der Kuh wurden im Harn 384 Grm., in den Fäces 480 Grm., in der Milch 56 Grm., zusammen 920 Grm. Bodenbestandtheile ausgestossen.

Zu einer ähnlichen Uebereinstimmung würde man bei einer Vergleichung der Zusammensetzung der Asche der genossenen Pflanzen und der Excremente gelangen.

Aus der oben aufgestellten Definition der Thierexcremente fliesst eine wichtige Folgerung. „Führen wir in den Thierexcrementen der kommenden Pflanzengeneration die Asche der vorhergegangenen zu, so müssen die Excremente eines Thieres derjenigen Pflanze die naturgemässeste Nahrung gewähren, welche dem Thiere zur Speise gedient hat.“

[1]) Boussingault, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XV, p. 97. — Ueber die Bestandtheile des Harns und der Fäces von Kuh und Pferd vergl. man auch: Liebig's chemische Briefe, 2. Aufl. Bd. II, S. 115 (Analysen von Arzbächer und Buchner). Es ist hier auch noch auf den Artikel Harn des Handwörterbuch's zu verweisen.

[2]) Boussingault, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXI, p. 113.

Im Kothe der Schweine, welche mit Erbsen und Kartoffeln gefüttert wurden, haben wir das geeignetste Mittel, einer neuen Erbsen- und Kartoffelernte die nöthigen Bestandtheile zu liefern. Ebenso werden die Mineralbestandtheile der Excremente des Rindviehes, des Kaninchens, der Taube, die von dem Heu und den Rüben, von den Gemüsepflanzen, von den Körnerfrüchten stammen, welche diese Thiere gefressen haben, den Boden am besten zu einem Anbau von Rüben, Gemüsepflanzen und Körnerfrüchten vorbereiten. Der Menschenkoth wird das geeignetste Düngemittel für alle Samenfrüchte abgeben; es ist daher von grosser Wichtigkeit für den Ackerbau diese Auswurfsstoffe nicht verloren gehen zu lassen, sondern möglichst vollständig zu sammeln, so wie andere vegetabilische und thierische Abfälle die in ähnlicher Weise wirken. Es ist unzweifelhaft, dass eine gewisse Menge von sogenannten künstlichen Düngstoffen entbehrt werden könnte, wenn mehr Sorgfalt verwendet würde den Verlust solcher natürlichen Düngstoffe zu verhüten, was zugleich in Bezug auf Salubrität unserer Wohnorte von grossem Vortheil wäre.

Es ist im Vorhergehenden erwähnt worden, dass, während der Kohlenstoff und Wasserstoff der Gebilde an die Atmosphäre zurückgeht, der Stickstoff derselben als Harnstoff in den flüssigen Excrementen aus dem Organismus austritt. In dem Miste haben wir demnach neben den Mineralsubstanzen der Nahrung und der Streu auch den aus dem Thierkörper ausgetretenen Stickstoff, wir haben ferner in demselben eine gewisse Menge organischer Materien, welche theils von unverdaut abgegangenen Futtertheilen, theils von der Streu abstammt.

Diesem Gehalte nun an Kohlenstoff, vorzugsweise aber an Stickstoff, wurden lange Zeit hindurch die wirksamen Eigenschaften des thierischen Düngers zugeschrieben. Es kann nicht auffallen, dass man diesem Stickstoffgehalte einen so wesentlichen Antheil an der Förderung des Pflanzenwachsthums zuschrieb, zu einer Zeit, in welcher das Vorhandensein von Ammoniak in der Atmosphäre noch nicht nachgewiesen war, allein noch in neuerer Zeit haben Boussingault und Payen[1]) eine ausgedehnte Untersuchung über verschiedene Düngearten veröffentlicht, deren Basis der Grundsatz ist, dass der Werth eines Düngers im directen Verhältniss zu seinem Stickstoffgehalte stehe.

Auch in England und Deutschland fand diese einseitige Ansicht [2]) Anhänger. Gestützt auf den sogenannten Reichthum des Bodens an anorganischen pflanzlichen Nahrungsstoffen, und auf die günstigen Wirkungen der Ammoniak- und salpetersauren Salzen in bestimmten Fällen meinte man, der Boden sei so gut wie unerschöpflich an den nöthigen Aschenbestandtheilen und der Dünger wirke — als Pflanzennahrungsmittel — nur durch seinen Stickstoffgehalt. Ja man ging so weit, die salpetersauren Salze und die Ammoniakverbindungen allgemein als Ersatzmittel des Düngers hinzustellen; man berechnete al-

[1]) Mémoire sur les engrais et leurs valeurs comparées; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. III, p. 65 et T. VI, p. 449.

[2]) Eine eingehende Würdigung dieser Ansicht findet sich in Liebig's Grundsätzen der Agriculturchemie, Braunschweig bei Vieweg und Sohn. 1855; und besonders in seiner Theorie und Praxis in der Landwirthschaft. 2. Aufl. Braunschweig 1856. — Vgl. auch die Reuning'schen Versuche in seiner Schrift: Justus von Liebig und die Erfahrung. Dresden 1861, sowie die Versuche der Münchener Versuchsstation im 2. Hefte derselben. Erlangen 1859.

len Ernstes, wie vielen Centnern Stallmist oder Guano oder Knochenmehl z. B. 1 Ctr. Chilisalpeter äquivalent sei!

Eine gleiche Fläche Culturfeld, Waldboden und Wiesenland kann jährlich ein gleiches Gewicht an Kohlenstoff hervorbringen. Der Kohlenstoff des Waldes und der Wiese kann nur aus der Atmosphäre stammen, wir haben diesem Boden keinen kohlehaltigen Körper zugeführt.

Aus der Zusammensetzung des Heues und der Culturpflanzen lässt sich berechnen, in welchem Verhältnisse wir Kohlenstoff und Stickstoff in diesen Pflanzen ernten; auf 1000 Pfd. Kohlenstoff kommen:

Auf einer Wiese im Heu	32,8	Pfd.	Stickstoff
Auf dem Culturlande in Weizen . .	21,5	"	"
" " " " Hafer . .	22,3	"	"
" " " " Roggen . .	15,2	"	"
" " " " Kartoffeln .	34,1	"	"
" " " " Runkelrüben	39,1	"	"
" " " " Klee . . .	44,0	"	"
" " " " Erbsen . .	62,0	"	"

Diese Zahlen führen zu den höchst merkwürdigen Resultaten, dass:

1) die Stickstoffernte von einem Wiesenfelde, dem wir *keinen* Stickstoff zuführen, grösser ist, als die Mengen Stickstoff, welche ein Hafer-, Weizen- oder Roggenfeld uns producirt;

2) dass unter den Culturpflanzen, Kartoffeln und Rüben, welche nach den Erfahrungen aller Landwirthe reichlich gedüngt werden müssen, dessen ungeachtet weniger Stickstoff liefern, als Klee und Erbsen, welche man nicht mit Thierexcrementen zu düngen braucht.

Von *Boussingault*[1]) liegen Angaben vor über die relativen Kohlenstoff- und Stickstoffquantitäten, welche er in Form von Kartoffeln, Weizen, Rüben, Erbsen und Klee (Kali- Kiesel- und Kalkpflanzen) in drei verschiedenen Fruchtumläufen, von zwei zu fünf und einem zu sechs Jahre, auf seinem Landgute erntete.

Nimmt man aus den Verhältnisszahlen der Kohlenstoff- und Stickstoffproduction in den verschiedenen Umläufen das arithmetische Mittel, so ergiebt sich, dass auf je 1000 Gewichtstheile Kohlenstoff 31,3 Gewichtstheile Stickstoff geerntet wurden. Vergleichen wir diese Zahlen mit dem Productionsverhältniss von Kohlenstoff und Stickstoff der Wiesen (1000 : 32,8), so finden wir eine beinahe vollkommene Uebereinstimmung; es wurden also in 16 Jahren von gedüngtem und ungedüngtem Boden gleiche Gewichte Stickstoff erhalten.

Wenn man die grosse Anzahl von Ernten bedenkt, welche in Virginien von einem Boden weggenommen wurden, dem man keinen Dünger zuführte, wenn man erwägt, dass man in manchen Gegenden Ungarns seit undenklichen Zeiten ohne Zufuhr von Dünger Weizen und Taback baut, welchen ungeheuren Stickstoffgehalt müssten wir dem Boden dieser Gegenden zuschreiben, wenn er den Stickstoff des geernteten Weizens und Tabacks geliefert haben sollte.

Die Wiesen Hollands, die Almen der Schweiz und Tyrols produciren jährlich enorme Summen Stickstoff, welche in der Form von Käse in den Handel gebracht werden, dem Boden also verloren gehen. Wo stammt dieser Stickstoff her? Er kann nicht aus den Excrementen der Kühe kommen, welche diese Triften beweiden, ihr Stickstoffgehalt

[1]) Economie rurale T. II, p. 184.

ist ein Erzeugniss derselben Wiese, welche ihn in den Futtergräsern liefert, die den Kühen zur Nahrung dienten.

Eine ähnliche Frage knüpft sich an die unwandelbare Fruchtbarkeit Aegyptens, welches die Stickstoffproduction seiner Felder Jahrhunderte lang in der Form von Salmiak nach Europa sandte.

In manchen fruchtbaren Gegenden des Rheinlandes führt man dem Felde nur nach je neun Jahren Dünger zu. Ist es denkbar, dass der Boden nach dem sechsten, dem achten Jahre noch Stickstoff enthalte, wenn man die Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniaks und die rasche Umsetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile in Erwägung zieht?

Aber in den meisten Fällen führen wir unseren Feldern nur einen verhältnissmässig geringen Antheil des Stickstoffs zu, welcher ursprünglich in den Thierexcrementen enthalten war. Wir bringen sie in der Regel nicht frisch auf die Aecker, sondern erst nachdem sie in der Miststätte einen Gährungsprocess erlitten haben. Hierbei geht aber ein grosser Theil des Ammoniaks verloren. Niemand bestreitet die Thatsache, dass gefaulter thierischer Dünger eine viel energischere Wirkung ausübt, als ein gleiches Gewicht frischen Mistes, und doch ist in letzterem der Stickstoffgehalt grösser. Ein Vergleich aber der in beiden enthaltenen Mengen Pflanzenaschen löst das Räthsel. Nach Bestimmungen von Boussingault[1]) enthält frischer Kuhkoth in 100 Thln.: Wasser 85,9, verbrennliche Substanz 12,3, Asche 1,7. Stallmist, ½ Jahr alter Kuhkoth enthält: Wasser 79,3, verbrennliche Substanz 14,0, Asche 6,6. Bei der Poudrettefabrikation achtet man — so irrationell auch dieses ist — in vielen Fällen sehr wenig auf die Erhaltung des Ammoniaks in den hierzu verwendeten menschlichen Excrementen; man trocknet sie einfach an der Luft. In manchen Poudrettefabriken fügt man aber dem Koth geradezu Kalk zu, welcher alle vorhandenen Ammoniaksalze zersetzt und das Ammoniak austreibt; und doch ist die Poudrette als Dünger allgemein geschätzt.

Betrachtungen, wie die vorstehenden, zeigen auf eine unabweisbare Art, dass wir in den meisten Fällen die Atmosphäre als die einzige Stickstoffquelle der Pflanzen zu betrachten haben, dass der Stickstoffgehalt des Düngers im Verhältniss zu seinen anorganischen Bestandtheilen eine untergeordnete Stelle einnehmen muss.

Wenn aber auf den Reichthum des Bodens an den für das pflanzliche Leben nothwendigen Aschenbestandtheilen hingedeutet und hieraus die überwiegende Bedeutung des künstlich zugeführten assimilationsfähigen Stickstoffes abgeleitet wurde, so genügt es auf die Versuche aufmerksam zu machen, welche beweisen, dass sehr bedeutende Mengen assimilationsfähiger Stickstoff in den culturfähigen Böden sich überhaupt finden und dass jährlich sehr grosse Quantitäten Salpetersäure sich in denselben bilden müssen[2]). Zudem wissen wir auch, welch ein Ueberschuss von Aschenbestandtheilen im Boden enthalten sein muss, soll derselbe eine nur einigermaassen lohnende Ernte liefern; und wie überhaupt nur dann ein Boden fruchtbar genannt werden kann, wenn er diesen Ueberschuss schon von vorn herein enthält.

Nichtsdestoweniger ist die Zufuhr von Kohlenstoff und Stickstoff in den organischen Bestandtheilen des Düngers, sowie die von Ammo-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 237. — [2]) Liebig, Theorie u. Praxis S. 3 bis 6. — Zöller, 3. Heft der Münchener Versuchsstation S. 87.

niakverbindungen und salpetersauren Salzen in vielen Fällen der Cultur von besonderem Interesse. Denken wir uns ein Feld, das alle Mineralbestandtheile, deren die Pflanze bedarf, in reichlichster Menge enthält, dem aber aller Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt gänzlich abgeht. Eine Aussaat Getreide wird, wenn anders Luft, Wasser und geeignete Temperatur nicht fehlen, eine reichliche Ernte liefern; allein wir werden nicht das Maximum des möglichen Ertrages gewinnen.

„Die Aufgabe der Cultur ist es, die Production auf die äusserste Höhe zu treiben.“ Bei der kurzen Zeit, auf welche die Dauer unserer Culturpflanzen beschränkt ist, können wir das Maximum ihrer Ausbildung nur dadurch erreichen, dass wir ihnen zu der Kohlensäure, zu dem Ammoniak, welches sie aus der Atmosphäre schöpfen können, noch eine additionelle Zufuhr von Kohlensäure und Ammoniak in dem Boden eröffnen. Durch die nach jeder Ernte in dem Boden zurückbleibenden Wurzeln und die sonstigen organischen Bestandtheile sind unsere Culturfelder stets mit einer hinreichenden Menge kohlenstoffhaltiger Materie (Humus) versehen, welche bei ihrer Verwesung den Wurzeln der jungen Pflanze eine reichliche Kohlensäure-Atmosphäre darbieten (s. d. Art. Boden, Bd. II, 2, S. 226). Es genügt also, dass wir den Stickstoff des Ammoniaks der Atmosphäre noch durch den Stickstoff der thierischen Excremente, oder durch Zuführung von Ammoniak- und Salpetersäure-Verbindungen vermehren.

Der Werth der thierischen Excremente ist daher einleuchtend. Richtig behandelt, liefern sie unseren Aeckern alle Elemente, welche nicht nur eine naturgemässe Entwickelung der Pflanzen, sondern auch noch eine künstliche Steigerung ihrer Ausbildung bedingen. Die thierischen Excremente sollten daher, um einem Verluste von Ammoniak vorzubeugen, in gut bedeckten Mistgruben aufbewahrt und, wenn man ein Maximum ihrer Wirkung erlangen wollte, frisch mit einer wohlfeilen Mineralsäure besprengt werden.

Eben so wenig ist der Werth der Zuführung von assimilationsfähigen Stickstoffverbindungen bei bestimmten Bodenarten zu verkennen. Das Ammoniak und die Salpetersäure, welche wir den Culturpflanzen zuführen, sind dieselben pflanzlichen Nährstoffe, wie das Ammoniak und die Salpetersäure, welche sich durch Fäulniss und Verwesung aus den stickstoffhaltigen organischen Bestandtheilen des Mistes bilden; ihre Verwendung ist daher angezeigt, sobald in einem Boden die Aschenbestandtheile der Pflanzen in genügender Menge vorhanden. Bei der Zuführung von fertiger Salpetersäure oder Ammoniak werden diese Stoffe nicht als solche, sondern in Verbindung mit Säuren oder Basen dem Acker gegeben; dadurch empfängt derselbe aber gleichzeitig Stoffe, welche je nach seiner Beschaffenheit gewisse Wirkungen auf die Pflanzen üben werden. Die Wirkung der Ammoniak- und salpetersauren Salze ist also eine zusammengesetzte; wollte man sie von dem Stickstoffgehalte allein ableiten, so würde man in die grössten Widersprüche verfallen. Wenn man in den Kuhlmann'schen Versuchen [1]) den Mehrertrag an Heu, welcher durch 100 Thle. Stickstoff des schwefelsauren Ammoniaks hervorgebracht wurde, = 100 setzt, so war der Mehr-

[1]) Kuhlmann, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVIII, p. 138 et T. XX, p. 279.

ertrag an Heu auf derselben Wiesenfläche: durch 100 Thle. Stickstoff des salpetersauren Kalkes = 71 und des salpetersauren Natrons = 155 [1]).

Je nach den sie begleitenden Säuren oder Basen ist in den betreffenden Stickstoffverbindungen demnach die Wirkung derselben Stickstoffmenge auf das Pflanzenwachsthum eine verschiedene. Man kann allgemein sagen, die Erfolge durch den dem Boden gegebenen assimilationsfähigen Stickstoff sind um so grösser, je mehr der Boden die Bedingungen schon enthält oder mit dem Stickstoff gleichzeitig empfängt, welche nöthig sind, ihn für die Pflanzen wirksam zu machen. Diese Bedingungen sind aber aufnahmefähige Aschenbestandtheile. In den angeführten Kuhlmann'schen Versuchen haben 100 Stickstoff im Guano (begleitet von phosphorsaurem Kalk, Magnesia, Kali, Chlormetall) einen Mehrertrag an Heu — wie oben bezogen — von 500 hervorgebracht. Aehnliche Resultate wurden durch die Reuning'schen Versuche [2]) gewonnen. Die gleichen Stickstoffmengen in denselben Düngerarten brachten auf verschiedenen Feldern eine ungleiche Wirkung hervor. Die Wirkung des gegebenen Stickstoffes stand in Beziehung zur Menge und dem Verhältnisse der mitwirkenden Aschenbestandtheile des Bodens und Düngers; sie war aber nicht proportional den gegebenen Mengen Stickstoff [3]).

Die in dem Dünger dem Boden zugeführten organischen Bestandtheile, die dem Felde gegebenen Ammoniak- und salpetersauren Salze bringen aber noch weitere, in bestimmten Fällen den Ertrag erhöhende Wirkungen hervor; sie beziehen sich auf den Bodenzustand und die Vertheilung der Nährstoffe in dem Boden; mit anderen Worten: sie erweisen sich als Bodenverbesserungsmittel. Es wurde schon darauf hingedeutet, dass der Bodenzustand mit der Aufnahme der Nahrung durch die Pflanzenwurzel, und deshalb auch mit dem Ertrage im Zusammenhange stehe. Je lockerer z. B. ein Boden ist, desto leichter werden ihn die Wurzeln nach allen Richtungen durchziehen können und desto geringer werden die Widerstände sein, welche sich denselben bei dem Aufsuchen ihrer Nahrung entgegenstellen. Die organischen Bestandtheile des Düngers verbessern aber alle physikalischen Bodeneigenschaften, jedes verwesende organische Theilchen im Boden öffnet der Wurzel eine neue Thür zum Aufsuchen ihrer Nahrung. Bei Versuchen im Münchener botanischen Garten [4]), bildeten Bohnen in gedüngtem Torfpulver eine viel grössere Wurzeloberfläche, als in gewöhnlicher fruchtbarer Gartenerde, oder in derselben Gartenerde, aber noch mit pflanzlichen Nährstoffen gesättigt. Der Torfboden war nach allen Seiten hin von feinen Wurzelfibrillen, gleich einem Filz, durchzogen; die Wurzeln in der ungedüngten und gedüngten Gartenerde dagegen waren viel derber, ihre Ausdehnung im Boden war eine geringere. Damit stand natürlich auch der Ertrag im Einklange. In gleich grossen Töpfen bei gleicher Anzahl (5) normal entwickelter Bohnenpflanzen, brachte der gedüngte Torf einen höheren Ertrag hervor, als die gewöhnliche und die gedüngte Gartenerde. Und doch enthielt der Gartenboden von vornherein schon eine grosse Menge Nährstoffe, er lieferte bei 3,962 Grm. Aussaat von Bohnensamen allein

---

[1]) Liebig, Theorie u. Praxis, S. 29. — [2]) Reuning, J. v. Liebig u. d. Erfahrung. — [3]) Ergebnisse der Münchener Versuchsstation, Heft III. — [4]) Von Nägeli u. Zöller angestellt.

59,3 Grm., während der ungedüngte Torf nur 7,9 Grm. Ertrag gab. Ferner übertraf die Düngung des Gartenbodens die des Torfes beinahe um das Doppelte — die Nährstoffe wurden entsprechend dem Absorptionsvermögen beider gegeben — und trotzdem erhielt man an Bohnensamen im gesättigten Gartenboden nur 89,8 Grm. (Aussaat = 3,908 Grm.), in dem gesättigten Torfe 105,1 Grm. Samen.

Die Pflanzenwurzel nimmt aber ihre Nahrung in unmittelbarer Berührung mit den Bodentheilchen auf, und so verhältnissmässig gering auch das Nahrungsbedürfniss der einzelnen Pflanzen ist, die kleinsten Theilchen, mit welchen die Wurzel in Berührung sich befindet, müssen dieses Wenige in der Aufnahmeform enthalten. Ein Bodentheilchen, welches noch so reich an absorbirten Nährstoffen ist, aber von der Wurzel auf ihrem Wege nicht berührt wird, nützt der Pflanze nichts. Auf die gehörige Vertheilung der Nährstoffe im Boden wird es daher sehr viel ankommen, und die Sorgfalt des Pflanzenproducenten kann nicht gross genug sein, seine Felder auf eine Weise zu düngen, dass alle Theilchen des Bodens, so weit die Wurzel reicht, möglichst gleichförmig mit pflanzlichen Nährstoffen versehen werden. Der gehörigen Vertheilung der Nährstoffe steht aber gewissermaassen die Absorptionskraft des Bodens entgegen; eine kleine Fläche Boden kann eine grosse Menge pflanzlicher Nährstoffe festhalten. — Ganz abgesehen von den mechanischen und chemischen Mitteln, die der Pflanzenproducent zur Vertheilung der Nährstoffe im Boden anwendet, wird er von vornherein schon eine sehr gute Vertheilung derselben bewirken, wenn er sie dem Boden mit möglichst grosser Oberfläche darbietet, und gleichzeitig in Verbindungen, welche es ermöglichen, dass sie sich bis zu einer gewissen Tiefe verbreiten können. In den organischen Bestandtheilen des Düngers besitzt er aber ein solches Mittel, die mit ihnen verbundedenen Aschenbestandtheile befinden sich hier in grosser Vertheilung; ein verwesender Strohhalm z. B. wird auf seiner ganzen Länge die ihn berührenden Theilchen des Bodens mit den Stoffen versehen, welche er enthält; die pflanzlichen Nährstoffe in der organischen Verbindung werden erst recht absorbirt, wenn diese aufgehoben ist; ihre grössere Verbreitung und Vertheilung im Boden ist also hierdurch gleichfalls ermöglicht.

Die Ammoniak- und salpetersauren Salze lassen sich in ihren Wirkungen, welche sie auf die Verbreitung der im Boden befindlichen Nährstoffe üben, vergleichen mit denen des Humus, der Verwitterung, der mechanischen Bodenbearbeitung. In ähnlicher Weise wirkt das Kochsalz (Liebig[1]). Diese Salze machen in ihren verdünntesten Lösungen phosphorsaure Erden löslich.

100 Kilogramm:	Schwefelsaures Ammoniak	Kochsalz	Salpetersaures Natron
gelöst in Wasser	45000	50000	334000 Liter
lösen neutralen phosphorsauren Kalk .	3600	3300	2630 Grm.
» basischen » »	3400	1500	1200 »

	Schwefelsaures Ammoniak	Kochsalz	Salpetersaures Natron
gelöst in Wasser	33300	50000	33300 Liter
lösen phosphorsaure Magnesia	—	3790	2160 Grm.
» » Ammoniak-Magnesia	4113	6170	4655 »

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 185.

Wird der Salzgehalt der Lösungen vermehrt, so steigt nicht proportional damit das Lösungsvermögen für die phosphorsauren Erden; es scheint vielmehr, dass im Verhältniss mehr derselben von verdünnten Flüssigkeiten als von concentrirteren aufgelöst wird.

100 C. C. Flüssigkeit, enthaltend		lösen bei 14° C.	
	2,2 Gr. schwefels. Ammoniak		0,76 Gr. phosphors. Ammoniak-Magnesia
	3,0 » » »		1,300 » » » »
	10,0 » » »		1,470 » » » »

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass Wasser, welches eine geringe Menge der genannten Salze enthält, eine ähnliche lösende Wirkung auf die Erdphosphate übt, wie kohlensaures Wasser. Vergleicht man die Wirkung beider mit einander, so lösen 100 Kilogrm. schwefelsaures Ammoniak so viel phosphorsauren Kalk auf, wie 4700 Liter in Wasser gelöster Kohlensäure, und 100 Kilogrm. Kochsalz so viel phosphorsaure Ammoniak-Magnesia als die wässerige Lösung von 3456 Liter Kohlensäure. An allen Stellen des Bodens, an welchen sich also überschüssige und unverbundene Phosphate in Form von Körnern, grobem Pulver u. s. f. finden, werden die Lösungen der genannten Salze ihre verbreitende Wirkung in einer Weise äussern, die natürlich abhängig sein muss von ihrer Qualität, der Quantität und der Raschheit ihrer Umsetzung in dem Boden (Kochsalz und Chilisalpeter verhalten sich in dieser Beziehung anders wie schwefelsaures und salpetersaures Ammoniak), und von der Menge der auf diese Weise verbreitbaren Pflanzennahrung.

Die Verbreitung pflanzlicher Nährstoffe im Boden durch die genannten Salze geschieht aber auch dadurch, dass dieselben sich im Boden umsetzen; die Säure wird abgeschieden, und diese verbindet sich mit irgend einem basischen Stoffe, Kalk, Magnesia, Alkalien, der sich in nächster Berührung damit befindet und die Fähigkeit hat, eine solche Verbindung einzugehen. Die mit der Säure in Verbindung tretenden Alkalien und alkalischen Erden erhalten aber dadurch einen höheren Grad von Löslichkeit und Verbreitbarkeit in dem Boden.

Die genannten Salze dem Acker gegeben, wirken in der angegebenen Weise noch auf eine dritte Art. Aus einem mit kieselsaurem Kali gesättigten Boden, aus dem Wasser für sich nichts mehr auflöst, entnimmt eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak wieder eine gewisse Menge des absorbirten Kali. Ebenso verhält sich eine Kochsalzlösung, oder eine solche von schwefelsaurem Ammoniak oder salpetersaurem Natron gegen absorbirte Phosphate.

In Bezug auf die Wirkung des Guano (von dessen Zusammensetzung nachstehende Tabelle S. 522 einige Beispiele giebt) hat Liebig[1]) gezeigt, wie es darauf ankommt, Bestandtheile im Dünger zu beachten, welche zwar an sich als Pflanzennahrungsstoffe werthlos sind, die aber häufig in inniger Beziehung zur Raschheit der Wirkung der Düngemittel stehen. — Der Guano wirkt natürlich nur durch seinen Gehalt an pflanzlichen Nährstoffen; er ist ein an phosphorsaurem Kalk und Stickstoffverbindungen reiches Düngemittel; sein Gehalt an Alkalien ist gering. Warum aber der Guano andere, gleichfalls an seinen Hauptbestandtheilen reiche Düngemittel in der Raschheit seiner Wirkung auf das Pflanzenwachsthum so sehr übertrifft, war unerklärt, bis Liebig fand,

[1]) Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 11.

Zusammensetzung des Guano in 100 Theilen:

	Guano von			Braungelber Guano (Oellacher)
	Liverpool (Bertels [1])	Lima (Völkel [2])	Peru (Winkler [3])	
Chlorammonium	6,5	4,2	7,0	2,2
Oxalsaures Ammoniak	13,3	10,6	20,7	17,7
Harnsaures Ammoniak	3,2	9,0	6,4 †)	12,2
Phosphorsaures Ammoniak	6,4	6,0	6,5	6,9
Schwefelsaures Kali	4,2	5,5	4,9	4,00
Schwefelsaures Natron	1,1	3,8	—	4,92
Phosphorsaures Natron	5,3	—	—	—
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia	4,2	2,6	—	14,63
Phosphorsaurer Kalk	9,9	14,3	9,4	20,16
Oxalsaurer Kalk	16,3	7,0	9,0	1,30

†) Harnsäure.

Weitere Bestandtheile von geringerer Bedeutung sind: Chlornatrium, Thonerde, organische Stoffe theils stickstoffhaltig theils stickstofffrei, kohlensaurer Kalk, Sand und Wasser.

	Peruguano		Baker-Guano [6])	Jarvis-Guano [6])
	I. [4])	II. [5])		
Phosphorsäure	13,68	13,77	40,27	17,6
Magnesia	0,86	0,72	2,20	0,57
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,23†)	0,25†)	0,12	0,16
Kalk	11,15	12,72	43,38	34,8
Schwefelsäure	0,62	0,77	0,94	27,0
Chlor	—	1,03	0,13	0,2
Kali	0,52	0,70	0,17	0,4
Natron	3,67	3,24	0,67	0,3
Ammoniak	—	—	0,07	0,04
Salzsäure	—	—	0,45	0,3
Stickstoff	15,38	14,18	0,86	0,5
Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff	36,72	39,00	6,89	5,4

†) Eisenoxyd.

[1]) Bertels, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 5. — [2]) Völkel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 285. — [3]) Winkler, Landwirthsch. Zeitschr. für Hessen 1842, Nro. 18; Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXV, S. 1.

[4]) Mayer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 32: Aschenproc. des lufttr. Guano 33,37. — [5]) Zöller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 32: Aschenproc. des lufttr. Guano 34,27. — [6]) Liebig, Landwirthsch. Centralbl. f. Bayern 1860, S. 399; Ueber Guano vergl. d. Art. in Bd. III d. Handwörterb.; ferner Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 210. — Kraut, Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. Bd. IV, S. 150 u. 437. — Way, Journ. of the Royal. Agric. Soc. of Engl. T. X, p. 1. — Campbell Morfit, Chem. Gaz. 1855, p. 451. — Jones, Farmers Magaz. Nro. 53, Bd. III, S. 165. — Morfit, Chem. Gaz. 1855, p. 431. — Taylor, Sillim. Americ. Journ. [2.] T. IV, S. 177. — Anderson, Journ. of Agric. and Transact. of the Highland Agron Soc. of Scotl. 1855, Nro. 49; 1858, Nro. 63. — Bobierre, Compt. rend. T. XLIV, p. 103; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IV, p. 304; T. LII, p. 443. — Gerardin, Journ. de pharm. [3.] T. XXIV, p. 118. — Mangon, Bullet. de la Société d'Encourag. Oct. 1857, p. 964. — Boussingault, Compt. rend. T. L, p. 881 u. 884. — Ueber Stallmist, Mistjauche etc. vergl. man: Way, Journ. of the Royal Agric. Soc. of Engl. T. X, p. 2. — Girardin, Compt. rend. T. LI, p. 757. — Anderson, Chem. Centralbl. 1856, S. 405. — Völkel, Journ. of the Royal Agric. of Soc. Engl. (V.) T. XVII,

dass die Schnelligkeit der Wirkung in Beziehung stehe zum Gehalte des Guano an Oxalsäure und Schwefelsäure resp. deren Ammoniaksalze. Kommt Guano mit Wasser in Berührung, so gehen schwefelsaures und oxalsaures Ammoniak in dasselbe über; ersteres Salz löst nun, wenn auch wenig, phosphorsauren Kalk auf; dieser giebt mit oxalsaurem Ammoniak phosphorsaures Ammoniak und oxalsauren Kalk; das schwefelsaure Ammoniak übt seine Wirkung auf eine neue gelöste Menge phosphorsauren Kalk u. s. f. — Man sieht, der ursprünglich unlösliche im Guano enthaltene phosphorsaure Kalk geht auf diese Weise in kurzer Zeit in ein lösliches leicht verbreitbares phosphorsaures Salz über, welches bei genügender Anwesenheit der anderen Nährstoffe im Boden von höchster Bedeutung für ein rasches Pflanzenwachsthum ist.

In dem mit Wasser befeuchteten Guano geht Anfangs die Umsetzung des oxalsauren Ammoniaks in phosphorsaures rasch bis zu einer gewissen Grenze, dann aber sehr langsam. Ertheilt man jedoch durch etwas Schwefelsäure dem Wasser eine saure Reaction, so geht die Umwandlung mit der ursprünglichen Intensität fort, bis zum Verschwinden aller Oxalsäure aus der Lösung; an die Stelle derselben ist dann eine äquivalente Menge Phosphorsäure getreten. Essigsäure, ja selbst kohlensäurehaltiges Wasser wirken ebenso wie die Schwefelsäure.

Sobald man sich über das Princip des Düngens, über die wirksamen Bestandtheile der thierischen Excremente ins Klare gesetzt hat, kann die Erfahrung nicht mehr auffallen, dass der thierische Dünger durch andere Düngemittel ganz oder theilweise ersetzt werden kann.

Schon die Römer waren mit der Aschendüngung bekannt; Palladius sagt, dass bei Anwendung von Holzasche ein Acker nur erst nach fünf Jahren wieder gedüngt zu werden brauche, und Cato räth den Theil der Ernte, welchen man nicht selber brauchen oder vortheilhaft verkaufen könne, auf den Feldern wieder zu verbrennen. Die Gegenwart hat die Anwendung der Asche zum Düngen der Felder und besonders der Wiesen aufs vollkommenste anerkannt. Je nach den verschiedenen Pflanzengattungen, von denen die Asche stammt, muss ihr Werth als Dünger einem ebenso grossen Wechsel unterworfen sein, als die Excremente verschiedener Thierclassen. Vergleichen wir den Gehalt verschiedener Pflanzenaschen an den für die Agricultur unentbehrlichen phosphorsauren Salzen, so ergiebt sich, dass um dem Boden gleiche Mengen dieser Salze zu ersetzen, sehr ungleiche Quantitäten der verschiedenen Aschen angewendet werden müssen. Es enthalten 100 Thle. Buchenholzasche 20 Thle., Pappelholzasche 16,75 Thle., Fichten- oder Tannenholzasche 9 bis 15 Thle., Haselnussasche 12 Thle., Eichenholzasche 4 bis 5 Thle. phosphorsaure Salze. Diese Zahlen zeigen hinlänglich, wie ungleich der Werth der Asche des Eichen- und des Buchenholzes ist.

Aus der bekannten Zusammensetzung der Asche des Weizenstrohes und der Weizenkörner lässt sich berechnen, dass wir in 100 Pfunden Buchenholzasche dem Felde eine Quantität Phosphorsäure geben, hinreichend zur Bildung von 4000 Pfund Stroh und 2000 Pfund Körnern.

Neben den phosphorsauren Salzen enthalten die meisten Holz-

p. 191; (V.) T. XX, p. 519. — On the composition of farmyard manure and the changes which it undergoes on keeping under different circumstances, London 1856, Clowes and sons. — Boussingault, Agronomie, chimie agricole et physiolog. 2 édit. T. II, Paris 1861.

aschen grosse Mengen von Kieselsäure und Kali, und zwar meist gerade in dem Verhältniss, wie sie im Stroh vorkommen, 1 bis 2 Aeq. Kali auf 10 Aeq. Kieselsäure. Beide ersetzen einen Hauptbestandtheil der Excremente unserer grasfressenden Hausthiere.

Dasselbe Kalisilicat ist neben schwefelsaurem Kalk in der Asche der Braunkohlen enthalten, es ist ein nie fehlender Begleiter der verschiedenen Torfaschen, wodurch sich die erfolgreiche Anwendung der verchiedenen Substanzen in der Landwirthschaft erklärt [1]).

Seit undenklichen Zeiten sammelt man an den Küsten der Bretagne sorgfältigst alle Pflanzen aus der Familie der Algen, welche die Wellen an die Küste treiben. In gewissen Jahreszeiten hält man eine förmliche Ernte dieser Pflanzen, indem man sie mit Hülfe schneidender Rechen von den Felsen loskratzt und auf Flössen ans Ufer schafft. Diese Algen werden frisch oder geröstet auf die Aecker gebracht und bilden unter dem Namen Goëmon einen nicht werthlosen Handelsartikel jener Gegenden. Wenn man erwägt, dass diese Pflanzen bei der Verkohlung das Salzgemenge liefern, welches unter dem Namen Varecsoda bekannt ist, so kann man sich über die Wirkungsweise derselben nicht täuschen. Wir besitzen in ihnen ein Mittel, um die für unsere Felder nützlichen Mineralbestandtheile des Meeres auf eine wenig kostspielige Weise zu sammeln. An den Küsten Schottlands und Irlands werden diese Seegräser (*Sea-weeds*) zu ähnlichen Zwecken angewendet [2]).

In manchen Gegenden Toscanas, welche ihrer entfernten Lage halber sich wenig zur Ausfuhr voluminöser Ernten eignen, besäet man das Land mit Lupinen, deren Früchte man im Herbste erntet, und nachdem man sie durch Sieden mit Wasser oder schwaches Rösten ihres Keimungsvermögens beraubt hat, im Frühjahr als Dünger verwendet. Man sammelt auf diese Weise die nützlichen Mineralbestandtheile des Erdreichs in Gegenden, wo sie Niemand Vortheil bringen, um sie vortheilhafter in der Nähe volkreicher Städte dem Boden wiederzugeben.

Auf denselben Principien beruht die vortheilhafteste Anwendung mancherlei Abfälle, welche die industrielle Verarbeitung verschiedener Pflanzenstoffe liefert. In der Nähe von Runkelrübenzucker- und Stärkefabriken bringt man das Runkelrüben- und Kartoffelmark, welches nicht zur Fütterung verwendet wird, mit dem besten Erfolge auf die Felder. In diesem Marke ist neben Zellgewebe und Albumin die grössere Menge der Mineralsubstanzen enthalten, welche die Pflanze dem Boden entzog. Dasselbe gilt von dem Marke der Weintrauben, der Oelpflanzen (Oelkuchen) und den Malzabfällen [3]), welche die Bierbrauereien liefern. Alle diese Substanzen enthalten Stickstoff in verschiedenen Verhältnissen, allein ihre düngende Wirksamkeit liegt vorzugsweise in ihrem Gehalt an mineralischen Bodentheilen, welche dem Boden zurückgegeben werden.

Mit ebenso grossem Vortheil wie die Ueberbleibsel der Pflanzen, werden die Reste des thierischen Organismus als Dünger angewen-

---

[1]) Heyer u. Vonhausen, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 180 (Holzasche). — Hellriegel, Annal. d. Landw. 1859, S. 49 (Torfasche). — Kremers, Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 67 (Stein- u. Braunkohlenasche); Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 51 (Seifensiederasche).

[2]) S. Art. Seetang, Bd. VII, S. 737 d. Handwb.

[3]) Soubeiran, Journ. de pharm. [3.] T. XIX, p. 87. — Anderson, Chem. Centralbl. 1858, S. 328 (Oelkuchen). — Way, Agron. Zeitung 1858, S. 147 (Malzkeime).

det[1]). Der Thierkörper ist in dieser Beziehung als ein Reservoir zu betrachten, in welchem von der frühesten Jugend an bis zur vollkommenen Entwickelung eine gewisse Summe von Bodenbestandtheilen angesammelt wird. Mit dem Absterben des Thieres werden diese Bestandtheile welche von dem Pflanzenreiche stammten, zur Ernährung einer neuen Anzahl von Pflanzengenerationen wieder disponibel. In dem Blute der Thiere, in Haut und Sehnen, in Wolle und Haaren, Klauen und Horn führen wir sie auf unsere Felder zurück.

Der anerkannte hohe Werth der Knochen als Düngemittel erhellt, wenn man bedenkt, dass in 8 Pfund Knochen dem Boden eine solche Quantität Phosphorsäure zugeführt wird, als 1000 Pfund Heu oder Weizenstroh, oder 400 Pfund Weizen- oder Haferkörner enthalten.

Dem phosphorsauren Kalk ist ferner im Wesentlichen die ausgezeichnete Düngkraft der Thierkohle der Raffinerien zuzuschreiben. Die Thierkohle, wie sie zum Düngen verwendet wird, besteht aus nichts Anderem als verkohlten Knochen, welche durch das Blut, das zur Klärung des Saftes diente und in den Kesseln coagulirte, zusammengeballt werden. Diese Masse enthält nicht nur den phosphorsauren Kalk der Knochen in hohem Grade fein zertheilt, sie vereinigt auch alle übrigen Bestandtheile des Blutes in sich, sowie eine stickstoffreiche Kohle, deren Fäulniss der Pflanze eine reiche Quelle von Kohlensäure und Ammoniak bietet.

Um die Phosphorsäure in den Knochen rascher wirksam zu machen, werden dieselben entweder nur fein vertheilt (Knochenmehl) — die Knochen werden gewöhnlich zuvor entfettet und der Einwirkung heisser Wasserdämpfe ausgesetzt (gedämpftes Knochenmehl) — oder sie werden noch durch Zusatz von Schwefelsäure aufgeschlossen oder löslich gemacht. Man gewinnt durch letzteres Verfahren das aufgeschlossene Knochenmehl, oder sogenannte Superphosphat, welches $^2/_3$ oder $^1/_3$ sauren phosphorsauren Kalk enthält[2]).

Von welcher Wichtigkeit die Düngung mit Knochen ist, kann man daraus schliessen, dass in Grossbritannien jährlich 1 bis 2 Mill. Ctr. gesammelt und mehr als $1^1/_2$ Mill. Ctr. eingeführt werden. Wenn nun auch ein Theil derselben zuerst als Beinschwarz in die Zuckerraffinerien geht, so kommt es doch von hier endlich auch als Dünger in Anwendung. Dazu kommen noch mehr als 1 Mill. Ctr. Coprolithen, Apatit, Phosphorit und ähnliche Mineralien, die viel phosphorsauren Kalk enthalten. Ein grosser Theil Knochenmehl wird, wie angegeben, aufgeschlossen durch Beimischen von Schwefelsäure, deren schon so bedeutende Fabrikation in England durch diese Verwendung sich noch ausserordentlich gesteigert hat; der jährliche Verbrauch an Superphosphat in England soll den Werth von 7 bis 8 Millionen Thaler betragen.

Ueber die Löslichkeit des Knochenpulvers in Wasser hat Wöhler[3])

---

[1]) Ueber solchen Dünger: Soubeiran, Journ. de pharm. [3.] T. XVIII, p. 5. — Bruce, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 399. — Rohart, Journ. de chim. méd. [4.] T. VI, p. 373. — [2]) Zöller, Annal. d. Chem. u Pharm. Bd. CXII, S. 32; Landw. Centralbl. f. Bayern 1859, S. 230 (käufliches Knochenmehl und Superphosphat). — Bobierre, Compt. rend. T. XXXV, p. 790, T. XLIX, p. 135; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 484 (Thierkohle aus Raffinerien). — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 143; über denselben Gegenstand: Hayes, Edinb. new philos. Journ. new. Ser. Vol. V, p. 378. — Mande, Compt. rend. T. XLIV, p. 716.

Versuche angestellt. Bleibt Knochenmehl einige Zeit mit Wasser in Berührung, so tritt es eine nachweisbare Menge von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia an dieses ab. Diese Löslichkeit ist nicht von der Kohlensäure des Wassers abhängig, denn auch das durch längeres Kochen von aller Kohlensäure befreite Wasser löst davon auf. Liess man durch dieselbe Menge Knochenmehl monatelang Wasser hindurchfliessen, so nahm die Löslichkeit nicht ab, sondern sogar in dem Maasse zu, als die organische Substanz in Fäulniss überging.

In manchen Gegenden düngt man die Felder mit den Fischen, die von dem Meere ausgespieen werden. In Cornwall benutzt man zu diesem Zwecke allgemein und mit dem besten Erfolge die schlechten Sardellen, und in den vielen Morästen von Lincolnshire, Cambridgeshire und Norfolk fängt man eine kleine Art von Fischen in so grosser Menge, dass sie durchgehends zum Düngen verwendet werden. Die Verwendung der Fische und Fischabfälle als Düngungsmaterial wurde in neuerer Zeit besonders von Way[1]), Pettitt[2]), Molon[3]) und Payen[4]) empfohlen. Man bereitet auch einen Fischdünger, welcher unter dem Namen Fischguano vorkommt. Zu Varel stellt man aus kleinen Seekrebsen (Granat, Granälen) den Granatguano dar. Diese Guanosorten enthalten sehr bedeutende Mengen von phosphorsauren Kalk und Stickstoff. Ein französischer Fischguano enthielt 11,6 Proc. Stickstoff und 22,5 Proc. phosphorsauren Kalk, ein Pettitt'scher enthielt 9,3 Proc. und 16,18 Proc. von diesen Stoffen; ein Greenscher 9,1 Proc. und 36 Proc. Nach Wicke[5]) enthielt eine Sorte Granatguano 11,2 Proc. Stickstoff und 5,3 Proc. phosphorsaure Erden.

Nach dem Vorhergehenden ist es klar, dass alle mineralischen Bestandtheile, die Alkalien, die schwefel- und phosphorsauren Salze, welche wir in der Pflanzenasche oder in der Asche der Thiere unseren Feldern wiedergeben, dieselbe Bedeutung für die Vegetation behalten, wenn wir sie auf anderem Wege gewinnen. Künstlich dargestellte schwefelsaure Salze müssen dieselbe Wirkung ausüben wie die schwefelsauren Salze im Urin; kieselsaures Kali und phosphorsaurer Kalk, welche wir in der Form verwitterten Feldspaths oder Apatits[6]) der Pflanze bieten, werden ihr die nämlichen Dienste leisten, wie dieselben Salze im thierischen Dünger. Schon seit den ältesten Zeiten sind die düngenden Eigenschaften mancher leicht verwitterbarer Thonerdesilicate, des Mergels und ähnlicher Mineralien bekannt. Die Griechen wendeten eine solche Substanz an, die sie *λευκάργιλλον* nannten, und M. Terentius Varro erwähnt, dass er auf seinen Kriegsfahrten in *Gallia transalpina* die Aecker mit einem weissen fossilen Thon bestreut gesehen habe. Noch heute ist das Mergeln der Felder eine gewöhnliche Düngungsweise. Hier verdienen auch die verschiedenen Arten von Flusssand und Schlamm erwähnt zu werden, die man in vielen Ge-

---

[1]) Way, Journ. of the Royal Agricult. Society of England, T. X, Part. 2. — [2]) Pettitt, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 159. — [3]) Molon, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 466. — [4]) Payen, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 60. — [5]) Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. XCVII, S. 344; Ueber Granat- und Fischguano s. Kraut, Journ. f. Landw. v. Henneberg Bd. IV, S. 150 u. 375. — Arendt, Chem. Centralbl. 1856, S. 860. — Meyer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 150. — [6]) Mayer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 281 (Phosphorit). — Reuss, Sitzb. d. Wiener Acad. Bd. XVIII, S. 124. — Herapath, Journ. of the Royal Agric. Soc. of Engl. T. XII, p. 91 (Koprolithen).

genden zur Verbesserung der Felder verwendet. Sie sind gewissermaassen als natürlich vorkommende Composte zu betrachten.

Analysen von Mergel und Schlamm.

Bestandtheile	Mergel[1])		Schelde-Schlamm [2])
	Eyrichshof	Rentweinsdorf	
Stickstoff	—	—	0,56
Ammoniak	0,40	0,30	—
Kali	0,08	0,10	0,67 (Chlor-Alkali)
Natron	0,23	0,25	
Kohlensaurer Kalk	15,69	17,07	8,04
Schwefelsaurer Kalk	0,00	0,00	0,28
Kohlensaure Magnesia	3,30	2,14	2,16
Phosphorsäure	0,20	0,29	0,29
Wasser und Glühverlust	12,40	8,09	6,02
Thon, Sand, Eisenoxyd etc.	67,69	71,75	81,98
	100,00	100,00	100,00

Einer der gewöhnlichsten mineralischen Dünger ist der Gyps. Seine Wirkung auf die Vegetation ist noch nicht gehörig aufgeklärt und es sind verschiedene Ansichten hierüber verbreitet [3]). Thatsache ist, dass an der Luft liegender Gyps nach einer gewissen Zeit sich theilweise in kohlensauren Kalk und schwefelsaures Ammoniak umgesetzt hat; allein die Ackererde selbst hat das Vermögen, das Ammoniak sowohl der Luft als auch das der atmosphärischen Niederschläge festzuhalten; vielleicht wird durch die Anwesenheit des Gypses im Boden dieses Vermögen vergrössert. Ferner lässt sich als Thatsache anführen, dass ein Boden — auf welchem der Gyps den Kleeertrag notorisch steigert — mit Gypswasser behandelt, bestimmbare Mengen von Magnesia an dasselbe abgiebt (Liebig).

Es sind nun hier noch der Mittel zu gedenken, welche angewendet werden, um die Nährstoffe des Bodens, die sich in chemischen Verbindungen, als feldspathartige Gesteine etc., darin finden, in einen Zustand überzuführen, dass sie aufnahmefähig für die Pflanzen werden. Es ist einzusehen, dass der Landwirth, je mehr sein Bodencapital disponibel ist, eine desto grössere Zinseneinnahme — Bildung von organischen Substanzen aus den atmosphärischen Nahrungsstoffen — zu erwarten hat. Die Natur hat von vornherein schon Vorsorge getroffen, um die Nährstoffe des Bodens in den für die Pflanzen aufnahmefähigen Zustand überzuführen. Die Felsarten erleiden durch die atmosphärischen Agentien: Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser eine Veränderung, welche man als Verwitterung bezeichnet. Manche Bestandtheile derselben werden löslich und gehen in die für das Pflanzenleben nutzbare Form über. Eine Beschleunigung der Verwitterung muss nach dem Vorher-

---

[1]) Zöller, Landw. Centralbl. f. Bayern 1858, S. 259. — Kraut, Ueber Mergel, Henneberg's Journ. f. Landw. 1859, S. 24 u. 138. — [2]) S. Art. Schlamm, Bd. VII, S. 342 d. Handwb. — [3]) Caillat, Compt. rend. T. XXIX, p. 137. — Fellenberg, Mitthl. d. Berner naturf. Gesells. 1851, S. 74. — Mène, Compt. rend. T. XXXI, p. 803. — Boussingault, Economie rurale T. II. — Ritthausen, Chem. Centralbl. 1855, S. 225. Besonders aber muss hier auf die schönen Versuche von Pincus aufmerksam gemacht werden; landw. Versuche der Station zu Insterburg, S. 61. Gumbinnen 1861, bei Krauseneck.

gehenden von höchster Bedeutung sein. Um eine solche zu bewerkstelligen, wendet der Landwirth theils mechanische theils chemische Hülfsmittel an. Ein Zweck des Pflügens, Eggens u. s. w. ist, der Atmosphäre eine möglichst grosse Anzahl von Angriffspunkten darzubieten. Aehnlich dem Chemiker, der das aufzuschliessende Mineral in den Zustand der höchsten Vertheilung bringt, lockert der Ackersmann sein Feld auf, damit die Verwitterung sich schnell über eine möglichst grosse Oberfläche verbreite. Aber auch chemische Mittel können zur Erreichung dieses Zweckes mitwirken. Ein solches Mittel ist vor allen der Kalk. Die Anwendung gelöschten Kalkes als Düngmittel ist in England allgemein verbreitet, und auch in Deutschland ist seine Wirksamkeit auf die Entwickelung der Vegetation vollkommen anerkannt. In welcher Weise sich diese Wirkung geltend macht, darüber lassen die Versuche von Fuchs keinen Zweifel. Töpferthon oder Pfeifenerde mit Wasser angerührt, wird beim Vermischen mit Kalkmilch sogleich dicker; überlässt man ein solches Gemenge einige Monate sich selbst, so findet man, dass durch die Einwirkung des Kalks das Thonerdesilicat förmlich aufgeschlossen wird, es bildet sich kieselsaurer Kalk, und neben der Thonerde wird der ganze Gehalt an Alkalien, welche diese Thone fast immer begleiten, in Freiheit gesetzt. Die Wirkung des Kalks, den wir im Herbst auf unsere Aecker bringen, und der den ganzen Winter über durch Schnee und Regen befeuchtet mit dem Gesteine des Bodens in Berührung bleibt, ist keine andere, als die oben bezeichnete.

Wie sehr der Kalk das Vermögen hat, die unaufgeschlossenen Nährstoffe des Bodens in für die Pflanzen assimilirbare überzuführen, beweisen eine Reihe von Reuning mitgetheilter Versuche[1]). Das Feld, worauf sie angestellt wurden, war ein an pflanzlichen Nährstoffen reiches, nur enthielt es dieselben nicht in der Aufnahmeform. Die indirecte Wirkung nun, welche der Kalk durch Aufschliessung des Bodenreichthums hervorbrachte, war grösser als die directe Wirkung einer Düngung mit stickstoffreichen Düngmitteln, wie Guano, Rapskuchenmehl und Knochenmehl. In einem vierjährigen Fruchtumlaufe gaben gleichgrosse Stücke desselben Feldes folgende Erträge:

Gedüngt mit:	1851 Roggen (Korn u. Stroh)	1852 Kartoffeln	1853 Hafer (Korn u. Stroh)	1854 Rothklee
1644 Pfd. Knochenmehl (darin 74 Pfd. Stickstoff)	4263	8994	3476	4614 Pfd.
3288 Pfd. Rapsmehl (darin 158 Pfd. Stickstoff) . .	4954	11264	3093	3100 „
616 Pfd. Guano (darin 80 Pfd. Stickstoff)	4935	10311	2631	2737 „
110 Ctr. Kalk	4150	12357	3632	4438 „

Mergeldüngung wirkt ähnlich, wie eine solche mit Kalk; sie unterscheiden sich nur darin von einander, dass wir dem Boden im Mergel sowohl die Silicate als den Kalk zuführen, der auf sie wirken soll, während die Kalkdüngung das Vorhandensein der Kieselsäureverbindungen in der Ackerkrume voraussetzt.

Dieselben Veränderungen, welche die erwähnten Silicate in Berührung mit Wasser und Kalk erleiden, kann auch durch die Einwir-

[1]) Reuning, Justus v. Liebig und die Erfahrung S. 56.

kung hoher Temperaturen eingeleitet werden. Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, haben zu dem Resultat geführt, einen steifen Thonboden, der, obgleich überreich an Kieselsäure und Alkalien, dennoch vollkommen steril war, durch Brennen für den Anbau zu gewinnen[1]). Eine solche Bearbeitung des Bodens ist im Grossen begreiflich nicht wohl ausführbar, allein man kann aus den bezeichneten Versuchen die Vortheile ermessen, welche erlangt werden müssen, wenn man den Mergel, statt wie er bricht, im gebrannten Zustande auf die Felder führt.

Indem ferner der Pflanzenproducent eine Kohlensäure- und Ammoniakquelle durch die gegebenen organischen Düngerbestandtheile im Boden eröffnet, indem er Ammoniak- und salpetersaure Salze, Kochsalz u. s. w. zuführt, beschleunigt er gleichfalls die Verwitterung und verbreitet damit in seinem Boden assimilirbare Pflanzennahrung[2]). Aber es ist nicht zu verkennen, die angeführten mechanischen und chemischen Mittel werden die im Boden in nicht assimilirbarer Form vorhandenen Nährstoffe nur in kürzerer Zeit für die Pflanze nutzbar machen; sie beschleunigen nur die Wirkung der Bodenbestandtheile in der Zeit, sie erzeugen aber nicht neue Nährstoffe. — In gleicher Weise wirkt ein einzelner dem Boden gegebener Nahrungsstoff; er steht in Beziehung zur Menge der anderen darin schon enthaltenen, und bringt er einen Erfolg hervor, so ist er bedingt durch deren gleichzeitige Mitwirkung; durch Zuführung des einen Nahrungsstoffes werden also die anderen gleichfalls nur rascher in der Pflanzenproduction umgesetzt.

Die Dauer der Erträge richtet sich natürlich nach der Summe der vorhandenen Nährstoffe und nach dem Verbrauche derselben. Durch Beschleunigung der Verwitterung, durch Zuführung eines einzigen wirkenden Nährstoffes wird die Production des Bodens im Ganzen nicht höher, sie wird es nur in der Zeit; die Erschöpfung wird um so rascher eintreten. Es ist deshalb selbstverständlich, bei Anwendung der obigen Mittel muss der Ersatz ein grösserer sein; nur dann, wenn dem Acker die durch die Ernte entzogenen Aschenbestandtheile in passender Form und vollständig wieder zurückgegeben werden, bleibt ihm seine Fruchtbarkeit, und es kann von einer Dauer der Erträge gesprochen werden. *Z.*

Dünnstein heisst der beim Ausschmelzen des gerösteten Kupfersteins neben Schwarzkupfer erhaltene Stein (s. unter Kupfer, 1ste Aufl. Bd. IV, S. 701).

Dufrenit, Grüneisenerz, Grünstein, fasrige Grüneisenerde, Allmanit, Kraurit, Chalkosiderit, *Phosphate de fer*, *green Iron-Ore*, enthält Wasser, Phosphorsäure, Eisenoxyd, vielleicht auch Eisenoxydul, was aus den Analysen des vom Hollerter Zug bei Siegen nach Karsten[3]) und Schnabel[4]), des von Bernardi Allnaudit genannten aus dem Departement Haute Vienne nach

[1]) Ueber diese Art der Bodenverbesserung s. Art. Boden, Bd. II, 2, S. 244 u. s. w.

[2]) Liebig, Chemie in ihrer Anwend. auf Agric. u. Phys. 1846, S. 112; Jahresbericht von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 1245; 1849, S. 893. — Ludwig, Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXXXXI, S. 147. — Feichtinger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 353. — Dietrich, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 129. — Eichhorn, Pogg. Annal. Bd. CV, S. 126. — [3]) Archiv. f. Bergb. u. Hüttenw. Bd. XV, S. 243. — [4]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 774.

Vauquelin[1]) und eines dazu gerechneten aus der Grünsandsteinformation von Allentown in New Jersey nach C. A. Kurlbaum[2]) nicht mit Uebereinstimmung zu ersehen ist. Nach einer neueren Analyse von Pisani[3]) entspricht das Dufrenit von Morhiban der Formel: $2(2 Fe_2O_3 . PO_5) + 7 HO$; es ist also wasserhaltendes zweifach-basisches Eisenoxydphosphat, in welchem aber ein kleiner Theil Eisen durch Aluminium vertreten ist. Dieses Mineral bildet undeutliche orthorhombische Krystalle, kuglige, traubige, nierenförmige, im Innern strahlige bis fasrige Gruppen, mit drusigen Oberflächen, oder kommt derb vor, ist gelblich, bräunlich bis schwärzlich grün, auch gelb oder braun (wie es scheint durch Verwitterung), glas-, wachs- und seidenartig glänzend, durchsichtig bis undurchsichtig, hat lichtgrünen und grünlich weissen Strich, die Härte = 4,0 und das specif. Gewicht = 3,5 bis 3,6. Es giebt im Glaskolben Wasser, schmilzt vor dem Löthrohre leicht, und ist in Salzsäure auflöslich. *K.*

Dufrenoysit (auch Binnit in Folge einer Verwechselung benannt, s. unter Binnit Bd. II, 1, S. 1099), $3 Cu_2S . AsS_5$ nach Stockar-Escher's Analyse[4]), (Uhrlaub erhielt quantitativ abweichende Resultate[5]) in dem Dolomit des Binnenthales in Ober-Wallis in der Schweiz selten vorkommend, bildet kleine tesserale, zum Theil sehr flächenreiche Krystalle, welche dunkel stahlgrau bis eisenschwarz, undurchsichtig und metallisch glänzend sind. Der Strich ist röthlich braun, Härte = 4,5, das specif. Gewicht = 4,6. Im Glaskolben erhitzt, giebt dieses Mineral, nach D. F. Wiser[6]), ein Sublimat von arseniger Säure oder von Schwefelarsen. Vor dem Löthrohre schmilzt die im Glaskolben erhitzte Probe auf Kohle zu einer eisenschwarzen matten Kugel, mit Soda ist die Kugel zu einem Kupferkorn reducirbar. *K.*

Dulcamarin, syn. Pikroglycion (s. unter Bittersüss Bd. II, 2, S. 1). Später hat Wittstein[7]) so einen in den Stengeln von *Solanum Dulcamara* vorhandenen Körper genannt, den er für eine eigenthümliche Base hält, deren Zusammensetzung, nach ihm, $C_{65}H_{50}NO_{29}$ sein soll.

Dulcarin nimmt Desfosses als syn. für Dulcamarin.

Dulcin s. Dulcit.

Dulcinan, syn. Dulcitan.

Dulcinweinsäure. Diese Säure bildet sich wie die Dulcitanide beim Erhitzen von Weinsäure mit Dulcit; im freien Zustande ist die Säure nicht bekannt; in ihren Salzen enthält sie 2 At. Base RO auf 28 At. Kohlenstoff. Der dulcinweinsaure Kalk hat die Formel $2 CaO . C_{28}H_{18}O_{28} + 4 HO$; das Säurehydrat ist danach: $C_{28}H_{20}O_{30}$, es ist also entstanden aus $C_{12}H_{12}O_{10}$ (Dulcitan) $+ 2 C_8H_6O_{12}$ (Weinsäure), unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser.

Zur Darstellung der Säure erhitzt man gleiche Theile Weinsäure

[1]) Annal. de chim. et de phys. T. XXX, p. 202. — [2]) Sillim. Amer. Journ. T. XXIII, p. 423. — [3]) Compt. rend. T. LIII, p. 1020. — [4]) Kenngott's Uebers. 1856 bis 1857 S. 175. — [5]) Kenngott's Uebers. 1856 bis 1857, S. 173. — [6]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 117. — [7]) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. I, S. 364 u. 495.

und Dulcit etwa fünf Stunden in einem offenen Gefäss auf 100⁰ bis 120⁰ C. Die so erhaltene zähe Masse wird mit Wasser und Kreide angerührt, bis die Flüssigkeit neutral ist; man filtrirt und versetzt das Filtrat mit $^1/_2$ Volumen Alkohol, wodurch dulcinweinsaurer Kalk niedergeschlagen und dann mit Branntwein abgewaschen wird. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wird das Kalksalz rein erhalten. Das Salz ist weiss, hat bei 100⁰ C. getrocknet die oben angegebene Zusammensetzung. *Fe.*

Dulcit, Dulcin, Dulcose. Eine dem Mannit sich anreihende und damit isomere zuckerartige Substanz. Formel: $C_{12}H_{14}O_{12}$. Zuerst von Laurent[1]), dann von Jacquelain[2]) untersucht. Der Dulcit kam (1848) aus Madagascar nach Paris; man kennt nicht die Pflanze, von welcher dieser Stoff stammt. Der rohe Dulcit bildet runde durch die ganze Masse krystallinische Knollen, die man durch Auflösen in kochendem Wasser und Umkrystallisiren reinigt. Der reine Dulcit bildet grosse farblose und monoklinometrische Krystalle, er ist geruchlos und schmeckt schwach süss, dem Mannit ähnlich, knirscht zwischen den Zähnen, ist aber weniger hart als Milchzucker. Er löst sich leicht in Wasser, aber wenig selbst in kochendem Alkohol (Unterschied von Mannit), und krystallisirt aus seiner Lösung beim Erkalten in schiefwinkligen Octaëdern.

Die Lösungen zeigen keine Einwirkung auf polarisirtes Licht.

Der Dulcit schmilzt bei 182⁰ bis 190⁰ C., und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, auf 200⁰ C. erhitzt verliert er Wasser und geht in Dulcitan über; auf 275⁰ C. erhitzt, zersetzt er sich ohne Färbung, und destillirt beim stärkeren Erhitzen ohne Rückstand zu lassen.

Chlor zersetzt den gelösten Dulcit beim längeren Einwirken, wobei sich eine Säure bildet, deren Barytsalz löslich aber nicht krystallisirbar ist. Salpetersäure verwandelt den Dulcit in Schleimsäure. Mit concentrirter Salpetersäure soll er sich ähnlich wie Mannit verbinden und eine krystallisirte Nitroverbindung bilden. Concentrirte Schwefelsäure löst den Dulcit langsam; beim vorsichtigen Erwärmen bildet sich eine gepaarte Säure, deren Barytsalz gummiartig ist und bitter schmeckt.

Eine verdünnte Kalilösung verändert den Dulcit auch in gelinder Wärme nicht; beim Kochen mit einer concentrirten Lauge wird er aber zersetzt und es bildet sich eine dicke syrupartige farblose Masse, deren Lösung durch Alkohol nicht mehr gefällt wird.

Der Dulcit wird nicht durch Bierhefe in Gährung versetzt; bei Gegenwart von Käse oder Kreide zersetzt sich die wässerige Lösung bei 40⁰ C. nach längerer Zeit und bildet Alkohol, Milchsäure und Buttersäure (Berthelot[3]).

Diese Zuckerart kann sich mit Basen verbinden; die wässerige Lösung wird auch nicht in der Siedhitze durch Bleisalze, Silber- oder Goldsalze gefällt. Wird die wässerige Lösung von Dulcit mit Barytwasser versetzt bei Abschluss der Luft eingedampft, so scheidet sich

---

[1]) Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1850, p. 364; Compt. rend. de l'acad. T. XXX, p. 41, 339; T. XXXI, p. 694; Pharm. Centralbl. 1850, S. 217. — [2]) Compt. rend. par. Laur. et Gerh. 1851, p. 21; Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 625. — [3]) Ibid. T. XLI, p. 452; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 676; Berthelot Chim. organ. T. II, p. 207.

ein Salz ab, $2BaO . C_{12}H_{14}O_{12} + 14HO$, in kleinen rectangulären Prismen. Aehnliche Verbindungen soll er mit Kalk oder Blei bilden.

Mit Säuren erhitzt, verbindet sich der Dulcit damit unter Abscheidung von Wasser, ähnlich wie Mannit und wie die Zuckerarten; Berthelot betrachtet daher den Dulcit als einen mehratomigen Alkohol, und nimmt an, dass die von demselben derivirenden Verbindungen Dulcitan (s. d. Art.) enthalten. *Fe.*

Dulcitan, Dulcinan. Product, welches sich aus Dulcit durch Abscheidung von Wasser (2HO) bildet, wie Mannitan aus Mannit. Formel: $C_{12}H_{12}O_{10}$. Das Dulcitan wird durch Erhitzen von Dulcit auf 200° C. erhalten, oder durch Zersetzung der Dulcitanverbindungen, der Dulcitanide[1]).

Das Dulcitan ist eine sehr dickflüssige syrupartige Substanz von schwach süssem Geschmack, es löst sich leicht in Wasser, und selbst in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether; es verflüchtigt sich bei 120°.C schon in merkbarer Menge. Das Dulcitan geht allmälig bei Einwirkung von Wasser wieder in krystallisirbaren Dulcit über; leichter beim Erhitzen mit Barytwasser.

Die Verbindungen des Dulcitans mit Säuren bilden sich beim längeren Erhitzen von Dulcit mit den Säurehydraten in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° C., leichter auf 200° bis 220°C. Die geschmolzene Masse wird mit überschüssigem kohlensauren Natron in concentrirter Lösung zusammengebracht und ein wenig Kalihydrat zugesetzt; die Masse wird dann wiederholt mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung mit Thierkohle digerirt und das Filtrat im Wasserbade verdampft. Ist der Rückstand noch nicht ganz neutral, so wird er nochmals mit kohlensaurem Natron und Aether behandelt.

Benzoësaures Dulcitan, Formel: $C_{40}H_{20}O_{14} = C_{12}H_{10}O_8 . 2C_{14}H_5O_3$. Diese Verbindung ist harzartig, dem Terpentin ähnlich, unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Aether. Sie ist neutral, wird durch Kalk verseift und bildet dann neben Benzoësäure Dulcitan und etwas Dulcit. Mit Salzsäure und Alkohol gekocht, giebt sie Benzoëäther.

Buttersaures Dulcitan, $C_{28}H_{24}O_{14} = C_{12}H_{10}O_8 . 2C_8H_7O_3$, ist ein farbloses dickflüssiges Oel von bitterm butterartigen Geschmack; es ist neutral, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol oder Aether. Mit Alkohol und Salzsäure gekocht, giebt es Buttersäure und Dulcitan.

Stearinsaures Dulcitan. 1) Einfach-saures: $C_{84}H_{80}O_{14} = C_{12}H_{10}O_8 . 2C_{36}H_{35}O_3$. Diese Verbindung ist fast weiss, krystallinisch, neutral; es zeigt die grösste Aehnlichkeit in physikalischen und chemischen Eigenschaften mit Monostearin.

2) Zweifach-saures, $C_{156}H_{148}O_{18} = C_{12}H_8O_6 . 4C_{36}H_{35}O_3$, bildet sich beim Erhitzen von Dulcit mit einem grossen Ueberschuss von Stearinsäure auf 220° C. Es ist weiss, neutral, und dem Stearin (Tristearin) durchaus ähnlich. *Fe.*

Dulcitanide, syn. Dulcitanverbindungen.

---

[1]) Berthelot, Compt. rend. T. XLI, p. 452; T. XLV, p. 268; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 157; ausführlicher in M. Berthelot's Chimie organique fondée sur la synthése, Paris 1860, T. II, p. 207.

Dulcose s. Dulcit.

Dumasin nannte Kane unpassenderweise ein neben dem Aceton bei der trockenen Destillation von essigsauren Salzen sich bildendes Oel, nach späteren Untersuchungen $C_6 H_5 O$ oder $C_{12} H_{10} O_2$, und identisch mit Mesityloxyd (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. V, S. 204). Es ist zuletzt von Fittig[1]) untersucht.

Dumasit nannte Delesse[2]) ein im Melàphyr der Vogesen in grünen Schüppchen vorkommendes chloritähnliches Mineral. *K.*

Dumerilia. Die in Mexiko als Purgirmittel angewandte Wurzel, *Raiz del Pipitzahuac*, stammt, nach Ramon de la Sagra[3]), von *Dumerilia Humboldtii* Less., sie enthält eine eigenthümliche Säure, von ihm Riolozinsäure, von Weld[4]) Pipitzahoïnsäure genannt.

Dunst s. Dampf.

Dunstkugel, Dunstkreis, syn. Atmosphäre.

Duplicator der Elektricität s. unter Elektricität.

Duplicatsalz, syn. Arcanit.

Durchscheinen s. unter Durchsichtigkeit.

Durchseihen, syn. Coliren.

Durchsichtigkeit, Diaphaneïtät, *Pellucitas*, nennt man die Eigenschaft vieler Körper, Licht hindurchzulassen. Ein vollkommen durchsichtiger Körper wäre der, welcher alles in ihn eintretende Licht ungeschwächt durchlassen würde, dagegen ein vollkommen undurchsichtiger der ist, welcher gar kein Licht durchlässt. Es giebt wohl keinen vollkommen durchsichtigen Körper, und ebensowenig einen vollkommen undurchsichtigen. Bei den reinsten und durchsichtigsten Glasarten hat man eine verminderte Intensität des durchgelassenen Lichtes beobachtet, wenn dieses dickere Schichten durchlaufen hatte, als wenn es dünnere Gläser derselben Art durchlief. Das auf eine solche Glasplatte auffallende Licht wird zum Theil reflectirt, und die hieraus sich ergebende Verminderung der Intensität wird bei dicken und dünnen Gläsern unter sonst gleichen Umständen dieselbe sein. Der Unterschied in der Intensität des durchgelassenen Lichtes bei dickerem und dünnerem Glase wird also die nicht vollständige Durchsichtigkeit anzeigen.

Lambert hat in seiner Photometrie Versuche angegeben, in welchen die Menge des in dem Glase absorbirten Lichtes bestimmt wird, welche z. B. bei einem grünen Glase nahe $^1/_6$ der auffallenden Lichtmenge betrug. Beim Hintereinanderstellen mehrerer Platten wird das Licht durch die Reflexionen an den Oberflächen und durch die nicht vollkommene Durchsichtigkeit die Absorption im Innern geschwächt. Lässt eine Platte 0,8 des auffallenden Lichtes durch, so lassen n Platten

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 21. — [2]) Dufrénoy, traité de min. T. III, p. 790. — [3]) Compt. rend. T. XLII, p. 873 et 1072. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 188.

derselben Art nur $(0,8)^n$ des auffallenden Lichtes durch, was, wenn die Zahl der Platten gross ist, sehr klein wird. Eine Schwächung würden aber auch vollkommen durchsichtige Platten wegen der auch bei ihnen auftretenden Reflexionen zeigen.

Zu den am wenigsten durchsichtigen Körpern rechnet man die Metalle; es ist aber bekannt, dass dünngeschlagenes Gold oder Silber durchsichtig sind. Ebenso findet man Stäubchen von Russ etwas durchsichtig. Körper, welche nur wenig Licht durchlassen, doch so dass man die Umrisse eines durch sie gesehenen Körpers noch erkennen kann, nennen die Mineralogen durchscheinend. Trübe nennt man einen Körper, dessen innere Theile eine diffuse Vertheilung des auffallenden Lichtes bewirken.

Manche Körper lassen von auffallendem Lichte die eine Farbe mehr durch als die andere; sie erscheinen beim Auffallen von weissem Lichte farbig. Ein mit Kupferoxydul gefärbtes rothes Glas lässt von einfallendem weissen Lichte ein ziemlich homogenes rothes Licht durch, ist aber für blaues Licht beinahe undurchsichtig.

Eine gefärbte Turmalinplatte parallel zur Achse des Krystalls geschliffen ist durchsichtig für Lichtstrahlen, welche rechtwinklig zur Achse polarisirt sind, aber bei einiger Dicke beinahe völlig undurchsichtig für Strahlen, die parallel des Achse polarisirt sind. Aehnliche Erscheinungen zeigen andere Krystalle.

Zur Untersuchung der Durchsichtigkeit der Atmosphäre gebrauchte de Saussure das Diaphanometer, zwei schwarze Scheiben von ungleichem Durchmesser, welche auf weissem Grunde betrachtet werden. Man misst die Entfernungen, in welchen beide verschwinden. Wäre die Luft vollkommen durchsichtig, so müsste das Verschwinden immer bei demselben Sehwinkel geschehen. Der Sehwinkel für die grössere Entfernung ist aber immer der grössere.

Hermann Schlagintweit gebrauchte zwei schwarze Scheiben von 1 und 12 pariser Zoll Durchmesser; er fand das Verhältniss der Entfernungen, in welchen diese von ihrer weissen Umgebung sich nicht mehr unterscheiden liessen, in grösserer Höhe grösser werdend, also die Luft in grösserer Höhe durchsichtiger. Bei einer Erhebung um 2300 par. Fuss über das Meer war jenes Verhältniss 10,279, bei einer Erhebung um 12000 Fuss am Grossglockner 11,957. Hier war also die Luft schon sehr durchsichtig, gleichwohl waren von 10 Uhr Morgens bis 2 Uhr Nachmittags keine Sterne sichtbar. Für vollkommene Durchsichtigkeit hätte das obige Verhältniss 12 werden müssen. Die Absorption der ganzen Atmosphäre bestimmt Seidel für das Zenith zu 0,80 der Helligkeit, welche ein Stern uns zusenden würde, wenn keine Absorption in der Atmosphäre stattfinden würde [1]. *Hz.*

Duttenkalk, Duttenmergel, Tuttenkalk, Tuttenmergel, Nagelkalk, eine eigenthümliche Abänderung des Kalkmergels, welche besonders in der Liasformation vorkommt, und aus spitz kegelförmigen Gestalten mit schaliger Absonderung besteht. Diese sind in grosser Menge an einander gereiht und bilden durch Kalkmergel verbunden dünne Schichtchen. *K.*

---

[1] Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 298.

Dyhenyle nennt Löwig[1]) die organischen Radicale C_nH_{n-1}.

Dyotriyle nennt Löwig[2]) die organischen Radicale C_nH_{n+1}.

Dysdialyt, syn. Arsenige Säure.

Dysklasit, syn. Okenit.

Dyskolit, syn. Saussurit.

Dysluit, $(Zn, Fe, Mn)O . (Al_2, Fe_2)O_3$ (nach Thomson[3]) und nach C. Rammelsberg[4]), zu Sterling in New-Jersey in Kalkstein eingewachsen vorkommend, Octaëder bildend, gelblich und graulich braun, glasartig glänzend, undurchsichtig; mit der Härte = 4,5 und dem specif. Gewicht = 4,55. Schmilzt mit Borax vor dem Löthrohre zu einem dunkel-granatrothem Glase. *K.*

Dyslysin. Zersetzungsproduct der Choloidinsäure (s. d. Art.).

Dyslytit nannte C. U. Shepard[5]) ein braunschwarzes Pulver, welches bei einer grossen Anzahl Meteoreisenmassen übrig bleibt, wenn man sie in Säuren löst. Es beträgt 0,25 bis 2,25 Proc. der Masse.

Dysnit, syn. Mangankiesel oder Rhodonit.

Dysodil, Stinkkohle, blätterige Stinkerde, *Houille papyracée*, *Terre bitumineuse feuilletée*, *Terre folieuse bitumineuse de Melilli*, eine bei Melilli in Sicilien vorkommende feinblätterige weiche Substanz von grünlich und gelblich grauer Farbe, welche das specif. Gewicht = 1,14 bis 1,25 hat, mit Flamme und unangenehmem Geruche verbrennt, ein zerreibliches Skelett hinterlassend. *K.*

Dystomit, syn. Datolith.

Dysyntribit nannte C. U. Shepard[6]) ein Gestein, welches bei Rossie und Natural Bridge in St. Lawrence Cty. in New York vorkommt und im Aussehen dem Serpentin gleicht. Dasselbe[2]) enthält vorherrschend Kieselsäure, Thonerde und wenig Wasser mit verschiedenen Basen RO in sehr wechselnden Mengen, so dass es als ein Gemenge anzusehen ist. Es bildet grosse Massen, ist körnig mit splittrigem Bruch, hat grüne, graue und gelbe Farbe, ist bisweilen roth oder schwarz gefleckt, wie Serpentin. Seine Härte ist = 3,5 bis 4,0, das specif. Gewicht = 2,76 bis 2,81 und vor dem Löthrohre schmilzt es in dünnen Splittern zu einer weissen porcellanartigen Masse. *K.*

---

[1]) Lehrb. d. organ. Chem. Braunschw. 1846, Bd. II, S. 4. — [2]) Ebend. — [3]) Dessen Outl. of min. T. I, p. 220. — [4]) Dessen Handwörterb. Bd. I, S. 243. — [5]) Sillim. Amer Journ. T. II, p. 380. — [6]) Sillim. Amer. Journ. T. XII, p. 209. — [7]) Smith u. Brush, Ebendas. T. XVI, p. 50.

E.

Eau de Cologne s. Kölnisches Wasser 1. Aufl. Bd. IV, S. 427.

Eau de Javelle; eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron (s. d. Art. Bd. II, 2, S. 1142).

Eau de Luce, *Aqua Lucia*, s. unter Bernsteinöl Bd. II, 1, S. 980.

Ebenholz. Der schwarze Kern von *Diospyros Ebenum* L. (Familie der Styraceen), einem auf Ceylon, Madagascar und mehreren anderen Orten einheimischen hohen Baum; das Holz ist wegen seiner Härte und Dichtigkeit geschätzt, es ist schwerer als Wasser und nimmt eine schöne Politur an. Es hat einen beissenden Geschmack und verbreitet angezündet einen balsamischen Geruch. Nach Petersen und Schödler enthält es bei 100°C. getrocknet 49,8 Kohlenstoff, 5,3 Wasserstoff, und 44,9 Sauerstoff. *Fe.*

Eberesche ist *Sorbus aucuparia* L. s. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 66.

Eblanin, Eblanit, Pyroxanthin. Ein aus rohem Holzgeist erhaltener krystallinischer gelber Farbstoff. Formel: vielleicht $G_{20}H_8O_4$[1]); zuerst von Paph dann von Scanlan[2]) beobachtet, und nach dessen Wohnort (Eblena oder Eblana d. i. Dublin) benannt, später von Apjohn und von Gregory[3]) untersucht, und seiner Entstehungsweise und Farbe nach Pyroxanthin (von πυρ, Feuer, und ξανθος, gelb) bezeichnet.

Das Pyroxanthin entsteht wahrscheinlich aus dem im rohen Holzgeist enthaltenen schweren Theeröl durch Einwirkung von Alkalien (Völckel). Nach Paph wird es erhalten durch Erhitzen des Niederschlages, welcher sich beim Behandeln von rohem Holzgeist mit Kalkhydrat bildet. Nach Gregory stellt man ihn aus rohem Holzgeist dar, indem man $^1/_6$ abdestillirt, das gelbe Destillat mit kleinen Mengen nassem Kalkhydrat sättigt, von dem entstehenden Niederschlag abdestillirt, und den braunen Rückstand, der aus Harzkalk, essigsaurem Kalk, Kalkhydrat und dem Farbstoffe besteht, mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit Alkohol in kleinen Mengen behandelt, wodurch zuerst das Harz und alsdann namentlich beim Kochen der Farbstoff gelöst wird. Beim Erkalten und Abdestilliren krystallisirt unreines Eblanin, was man durch wiederholte Lösung völlig von Harz befreit. Es ist geruchlos, gelb, krystallisirt in langen glänzenden gelben Nadeln, schmilzt bei 144°C. und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, zersetzt sich beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre, in einem Luftstrom beginnt es aber schon bei 134°C. zu sublimiren. Es ist unlöslich in

---

[1]) Die Resultate, von Apjohn und Gregory nach C = 6 umgerechnet, passen nicht zu der von ihnen gegebenen Formel $C_{21}H_9O_4$, besser zu $C_{20}H_8O_4$. — [2]) London and Edinb. phil. Mag. 1835, p. 395; Journ. f. prakt. Chem. Bd. VII, S. 94. — [3]) Ebendas. Bd. XIII, S. 70; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 143.

Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure; aus der Lösung in den beiden ersten Flüssigkeiten kann es krystallisirt erhalten werden, Wasser schlägt es daraus in gelben Flocken nieder. Kalilauge und Ammoniak nehmen selbst in der Wärme wenig davon auf, von Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure wird es zu einer purpurrothen Flüssigkeit gelöst. Wird sogleich Wasser zugesetzt, so scheidet es sich unverändert ab, bei längerem Stehen scheiden sich aber unter allmäliger vollständiger Zersetzung des Eblanins schwarze Flocken ab. Farblose Salpetersäure löst es ohne Gasentwickelung, Wasser scheidet aus dieser Lösung einen braungelben Körper ab, der obenauf schwimmt, Salpetersäure chemisch gebunden enthält, trocken erhitzt unter Entwickelung rother Dämpfe detonirt, mit Kali sich verbindet und davon durch Essigsäure nicht abgeschieden werden kann. Rauchende Salpetersäure zersetzt das Eblanin in Oxalsäure und in den verpuffenden Körper. Chlor greift es bei 80° C. an unter Bildung von Salzsäure und einem braunen Körper. *Fe.*

Ebonit hat man, wegen der Aehnlichkeit mit Ebenholz, das durch hinreichendes Erhitzen mit Schwefel gehärtete oder hornisirte Cautschuck (s. Bd. II, 2, S. 851) genannt, welches jetzt sehr verschiedenartige Verwendung findet.

Ebur ustum nigrum, gebranntes oder verkohltes Elfenbein; darunter versteht man jetzt gebrannte und gepulverte Knochenkohle oder Beinschwarz (s. d. Art.).

Ecclegma, *Linctus* oder Lecksaft, hiess früher ein dickflüssiges Gemenge eines Heilmittels mit Zuckersyrup oder Honig.

Echiniten, Krötensteine in manchen Gegenden genannt, sind fossile Strahlthiere, welche sich in der Kreide, hier aus Feuersteinmasse bestehend, wie im weissen Jura finden.

Echinococcenbälge[1]). Die Mutterblasen der Echinococcen oder Hülsenwürmer, Eingeweidewürmer, die sich bei Weitem am häufigsten im Leberparenchym, jedoch auch im Parenchym anderer Organe, in der Milz, den Nieren, dem Gehirn, den Lungen u.s.w. entwickeln, bestehen aus derben sehr elastischen structurlosen Häuten, welche bei den jüngeren Individuen milchweiss und undurchsichtig sind, bei den älteren oder schon abgestorbenen gallertig und wellig durchsichtig werden. Sie schliessen eine Flüssigkeit ein, welche die Thiere enthält. Früher glaubte man, dass die Echinococcusbälge aus geronnenem Faserstoff oder überhaupt aus einem Albuminat beständen, bis Frerichs die Unrichtigkeit dieser Ansicht nachwies. In neuester Zeit hat Lücke diese Häute einer genaueren Untersuchung unterworfen und gefunden, dass dieselben in ihren Reactionen sich nicht allein von den Albuminaten, sondern auch von den leimgebenden Geweben sehr wesentlich unterscheiden. Die meiste Aehnlichkeit zeigen sie in ihrem Verhalten mit dem Chitin, werden aber von kochendem Wasser gelöst, und unterscheiden sich von dem Chitin auch dadurch, dass sie sich

[1]) Lücke, Archiv f. prakt. Anat. Bd. XIX, S. 189. — Heintz, Jenaische Annal. d. Physiol. u. Med. Bd. I, S. 180. — Bödeker, Zeitschr. f. rat. Med. N. F. Bd. VII, S. 137.

mit Salzsäure violett färben und aus der Lösung durch Gerbsäure nicht niedergeschlagen werden. Auch zeigen die jüngeren und älteren Häute nicht unerhebliche Differenzen in ihren Reactionen. Lücke hat die jüngeren und älteren Häute gesondert der Elementaranalyse unterworfen, und auch in der Zusammensetzung eine den Reactionen entsprechende Differenz nachgewiesen. Junge Blasen gaben in 100 Thln.: Kohlenstoff 44,1, Wasserstoff 6,7, Stickstoff 4,5, Sauerstoff 44,7; alte dagegen Kohlenstoff 45,3, Wasserstoff 6,5, Stickstoff 5,1, Sauerstoff 42,9. Die älteren Blasen sind nach diesen Analysen stickstoffreicher, und die jüngeren enthalten einen Ueberschuss von Wasserstoff und Sauerstoff. Im Allgemeinen nähert sich die Zusammensetzung der Echinococcusbälge jener des Chitins so auffallend, und unterscheidet sich von jener der Albuminate und Albuminoide so wesentlich, dass sie zu den Chitinkörpern gestellt werden müssen. Dieses rechtfertigt sich überdies auch noch durch die von Lücke ermittelte Thatsache, dass sie gleich dem Chitin beim Kochen mit Schwefelsäure Zucker geben, welcher sowohl durch die Trommer'sche und Böttger'sche Probe, als auch durch das Drehungsvermögen seiner Lösungen und die Gährung als Traubenzucker erkannt wurde. Es ist sehr wohl möglich, dass die Differenzen, welche die Echinococcenbälge in Reactionen und Zusammensetzung mit dem echten Chitin darbieten, in der Beimengung von anderen Substanzen ihren Grund haben, die zu entfernen bisher noch nicht gelungen ist.

Der Inhalt der Echinococcenbälge enthält ausser den Thieren gewöhnlich viel Cholesterin; Heintz wies darin Bernsteinsäure nach, später auch Bödeker. *G.-B.*

Eckebergit, syn. Ekebergit.

Eddo, Name für *Arum esculentum* (s. Bd. II, 1, S. 336).

Edelforsit, Aedelforsit, $CaO . SiO_3$ nach Hisinger [1]), von Aedelforss in Småland in Schweden; derb, strahligfasrig bis stenglig, weiss, glasartig glänzend, an den Kanten durchscheinend; Härte = 5,5, specif. Gewicht = 2,584. Vor dem Löthrohre zu klarem Glase schmelzbar.

Denselben Namen führt ein von Retzius [2]) rother Zeolith genanntes Mineral von demselben Fundorte, welches auch derb in stengligen bis fasrigen Aggregaten vorkommt, weiss, lichtgrau, röthlich, an den Kanten durchscheinend und glasartig glänzend ist, Härte = 6, specif. Gewicht = 2,6 hat und nach Retzius 60,28 Proc. Kieselsäure, 15,42 Thonerde, 8,18 Kalk, 4,16 Eisenoxyd, 0,42 Magnesia und Manganoxyd, 11,07 Wasser enthält. Vor dem Löthrohre ist es mit Aufwallen schmelzbar, in Säuren löslich, Kieselgallerte bildend. *K.*

Edelith, Prehnit von Aedelforss in Schweden.

Edelerde, *Terra nobilis*. Bergemann glaubte in dem Diamant, ehe dessen Natur erkannt war, eine eigenthümliche Erde annehmen zu müssen, die er dann *Terra nobilis* nannte.

---

[1]) K. Vet. Acad. Handl. f. 1823, S. 177; f. 1838, S. 191; Jahresber. v. Berz. Bd. IV, S. 154; Bd. XX, S. 223. — [2]) Dissert. de Trem. Norweg. et Zeol. rubro Aedelfors. Lundae 1818.

Edelsteine werden ausschliesslich diejenigen Minerale genannt, welche geschliffen zum Schmuck verwendet werden. Man unterscheidet sie als solche ersten, zweiten und dritten Ranges, von ihnen die sogenannten Halbedelsteine, je nach den dem Zwecke entsprechenden Eigenschaften [1]). Die vorzüglichsten sind: Diamant, Korund, Chrysoberyll, Spinell, Zirkon, Topas, Beryll, Granat, Opal, Turmalin, Türkis Chrysolith, Quarz u. a. m., von denen besonders die durch schöne reine Farben oder durch Durchsichtigkeit, Glanz und Strahlenbrechung ausgezeichneten und selteneren Varietäten geschliffen werden.

Wegen der Wichtigkeit der Edelsteine und besonders wegen des hohen Werthes, welchen dieselben haben, sind mehrfache Versuche angestellt worden, Edelsteine zu erzeugen, welche im Allgemeinen mit den Versuchen, krystallisirte Minerale künstlich darzustellen, zusammenfallen. Bis jetzt haben jedoch diese Versuche zu keinen technisch bedeutenden Resultaten geführt, wenn auch nicht zu verkennen ist, dass die gewonnenen Resultate von grossem wissenschaftlichen Interesse sind, weil in der That verschiedene Edelsteine wirklich dargestellt worden sind, wenn auch so klein, dass sie einen Handelswerth nicht haben. Es dürfte nur ganz besonderen Zufällen zu verdanken sein, wenn man auf dem eingeschlagenen Wege weiter fortschreitend, die Edelsteine grösser als bisher darstellen könnte; damit wäre aber auf der anderen Seite der Zweck zum Theil verfehlt, insofern dann die Edelsteine ihren hohen Werth verlieren, wenn sie in grösserer Menge erzeugt werden könnten. Es bleibt daher bei allen diesen Versuchen der wissenschaftliche Werth der höchste und es ist zu wünschen, dass derartige Wege, wie sie Ebelmen [2]), A. Daubrée [3]), Becquerel [4]), H. St. Claire Deville und H. Caron [5]) einschlugen und mit Erfolg gekrönt sahen, weiter verfolgt werden. *K.*

Edelsteine, künstliche, *Pierres précieuses artificielles.* Fast nur bei dem Rubin ist es bis jetzt gelungen, ihn künstlich darzustellen, durch Schmelzen der Thonerde (s. Aluminiumoxyd Bd. I, S. 635), bei den anderen Edelsteinen ist eine solche Darstellung auf künstlichem Wege meistens noch nicht geglückt (s. d. vor. Art.); man hat sich hier gewöhnlich beschränkt, sie in äusseren Eigenschaften, zunächst in Farbe und Glanz nachzuahmen, daher man sie in Frankreich auch richtiger als *imitations* bezeichnet. Es lag nahe, die natürlichen Edelsteine durch gefärbte Glasflüsse nachzuahmen, schon Kunckel (1632 bis 1702) gab Vorschriften zu solchen gefärbten Pasten; Fontanier [6]) hatte 1778 ein Werk darüber veröffentlicht; 1819 gaben Lançon und besonders Douault-Wieland [7]) Vorschriften zu solchen Compositionen. Die Grundlage der künstlichen Edelsteine bildet ein dichtes stark lichtbrechendes bleireiches Glas, der sogenannte Strass (s. 1. Aufl. Bd. III, S. 572). Die sogenannten künstlichen Diamanten [8]) (*imitation de diamant*) enthalten 38,2 Thle. Kieselerde, 53,0 Thle. Blei-

---

[1]) Handb. der Edelsteinkunde von K. E. Kluge, Leipzig 1860; Taschenb. der Edelsteinkunde von Blum, Stuttgart 1834. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 143; Annal. des min. T. IV, p. 173. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 123; Compt. rend. T. XXXIX, p. 135. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 337. — [5]) Compt. rend. T. XLVI, p. 764. — [6]) Art. d'imiter les pierres précieuses. — [7]) Bullet. de la Soc. d'Encour. T. XVIII, annice T. XV, p. 290 et p. 314. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 358.

oxyd, 8,2 Thle. Kali und Natron nebst Spuren Thonerde und Eisenoxyd. Diese Masse ritzt Glas; die Reinheit der Masse und der Schliff bedingen das schöne Farbenspiel.

Der Strass oder Fluss wird aus Bergkrystall, Potasche, Borax und Mennige, gewöhnlich mit Zusatz von etwas Arsenik dargestellt[1]). Zu den gefärbten Edelsteinen wird dann dem Fluss die nöthige Menge Metalloxyd von passender Beschaffenheit hinzugesetzt. Als Beispiel geben wir die Vorschriften von Douault[2]) für verschiedene künstliche Steine. Auf 1000 Thle. Strass werden genommen, für:

Topas: 40 Thle. durchsichtiges röthlich-gelbes Spiessglanzglas und 1 Thl. Goldpurpur. Oder 10 Thle. Eisenoxyd (*Crocus martis*).

Rubin: 25 Thle Manganoxyd mit Zusatz von etwas Goldpurpur. Zuweilen wird auch Goldpurpur allein genommen.

Amethyst: 8 Thle. Manganoxyd, 5 Thle. Kobaltoxydul, 0,2 Thle. Goldpurpur.

Granat (Karfunkel): 500 Thle. Spiessglanzglas, 4 Thle. Manganoxyd, 4 Thle Goldpurpur.

Sapphir: 15 Thle. Kobaltoxydul.

Beryll: 7 Thle Spiessglanzglas, 0,4 Thle. Kobaltoxydul.

Smaragd: 8 Thle. Kupferoxyd, 0,2 Thle. Chromoxyd.

Türkis: (zu 1000 Thln. weissem durch Zinnsäure undurchsichtigem Glas) 30 Thle. Kupferoxyd, 3 Thle. Zaffer, 1 Thl. Braunstein.

Es giebt auch viele andere Vorschriften[3]); die färbenden Metalloxyde sind jedoch meistens die hier angegebenen; wichtig ist es, neben der richtigen Composition des Strass die richtige Temperatur beim Zusammenschmelzen des Flusses mit dem färbenden Metalloxyd zu treffen (Bontemps[4]), so wie hernach durch Schleifen und Politur den schönsten Glanz und das Farbenspiel hervorzubringen.

Die künstlichen Edelsteine unterscheiden sich von den echten durch geringere Härte, indem sie meist von Quarz geritzt werden, eine Eigenschaft, die sich bei den echten Steinen nur bei Türkis und bei Opal zeigt. Das specifische Gewicht wird bei den meisten Glasflüssen höher sein als bei den Edelsteinen; für den Kenner unterscheiden die unechten Steine sich auch durch geringeren Glanz und weniger lebhaftes Farbenspiel von den echten. Dass ihre chemische Zusammensetzung eine ganz verschiedene ist, ergiebt sich aus dem Gesagten; doch lässt sich diese ja nicht ohne Zerstörung ermitteln, sie kann daher nur zuletzt zur Entscheidung dienen, wenn sich sonst kein Unterschied zeigte.

Fe.

Edelweiss. Diese auf den höheren Gebirgen wachsende Pflanze, *Gnaphalium Leontopodium* L., gab getrocknet 6,5 Proc. Asche, welche in 100 Thln. enthält: 29,0 Proc. Kali, 23,7 Proc. Kalk, 6,7 Proc. Magnesia, 1,6 Proc. phosphorsaures Eisenoxyd, 5,5 Proc. Phosphorsäure, 1,0 Proc. Kieselsäure, 5,0 Proc. Schwefelsäure, 20,3 Proc. Kohlensäure, 7,1 Proc. Chlorkalium (Bauer[5]).

Edenit, Grammatit von Edenville, Orange County in New-York.

---

[1]) Die Vorschriften von Douault s. Dumas Chim. appliq T. II, p. 625. — [2]) A. a. O. S. 627. — [3]) Elsner's chem. techn. Mittheil. 1850 bis 1852, S. 34; Pharm. Centralbl. 1852, S. 913. — [4]) Philosoph. Mag. [3.] Bd. XXXV, S. 439; Journ f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 175. — [5]) Wiener Akad.-Ber. Bd. XXXVI, S. 200; Chem. Centralbl. 1859, S. 813.

Edingtonit, pyramidaler Brithynspath, nach Heddle[1]) 36,28 Proc. Kieselsäure, 22,63 Thonerde, 26,84 Baryt, 12,46 Wasser, dazu sehr wenig Kalk, Natron und Strontian enthaltend, ist ein sehr seltenes Mineral von Dumbarton in Schottland. Dasselbe krystallisirt quadratisch, bildet kleine kurzprismatische Krystalle, ∞ P mit zwei stumpfen Sphenoiden in entgegengesetzter Stellung, oder findet sich auch derb, ist vollkommen spaltbar parallel ∞ P, weiss bis lichtroth, glasglänzend, durchscheinend bis undurchsichtig, hat die Härte = 4,0 bis 4,5 das specif. Gewicht = 2,694. Vor dem Löthrohre etwas schwierig schmelzbar zu farblosem Glase, in Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend. Turner's Analyse[2]) hatte Kalk anstatt Baryt ergeben. *K.*

Educt nennt man einen bei einer Zersetzung sich ausscheidenden Körper, der als solcher schon vorhanden war; im Gegensatz nennt man Product den Körper, der sich bei einer Zersetzung erst bildet. Die bei der Zersetzung von Salzen auftretenden Säuren und Basen, ebenso das bei Verbindung von Säurehydraten mit Basenhydraten abgeschiedene Wasser ist nach der dualistischen Ansicht Educt, nach der Binärtheorie Product (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 208). Das ätherische Oel der Citronschale ist Educt, denn es ist schon als solches in der Schale fertig gebildet; das ätherische Bittermandelöl ist ein Product der Einwirkung von Emulsin und Wasser auf Amygdalin.

Edulcoration, Aussüssen, nennt man das Auswaschen, wenn der zu lösende Bestandtheil werthlos, der unlösliche Rückstand aber benutzt wird. (Aussüssen von Niederschlägen u. dergl. s. Bd. II, 1, S. 584).

Edulcoriren, syn. Aussüssen (s. Bd. II, 1, S. 582).

Edwardsit, Edwarsit, syn. Monazit.

Efferversciren, syn. Aufbrausen (s. Bd. II, 1, S. 947).

Efflorcarbonat, bei den Mineralogen synonym für natürlich vorkommende Soda.

Effloresciren s. unter Auswittern Bd. II, 1, S. 593, s. Beschlag Bd. II, 1. S. 1052.

Egeran s. Vesuvian.

Ehlit, $3(CuO.HO) + 2CuO.PO_5$, nach Bergemann's älterer Analyse[3]) des Minerals von Ehl bei Linz am Rhein, wogegen derselbe neuerdings[4]) über 7 Proc. Vanadinsäure darin fand, und andere Analysen des Vorkommens am genannten Fundorte, sowie der zum Ehlit gerechneten von Nischnei-Tagilsk am Ural und Libethen in Ungarn [nach R. Hermann[5]), Rhodius[6]), Nordenskiöld[7])], zeigen, dass über die Zusammensetzung des Minerals noch Zweifel sind. C. Rammels-

---

[1]) Philos. Magaz. Bd. IX, S. 179. — [2]) Pogg. Annal. Bd. V, S. 196. — [3]) Schweigg. Journ. Bd. LIV, S. 305. — [4]) Jahresber. v. Leonh. f. Min. 1858, S. 191. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 183. — [6]) Ebend. Bd. XLII, S. 457. — [7]) Ebend. Bd. LXXII, S. 457.

berg[1]) rechnete noch den von Berthier und Kühn analysirten sogenannten derben Libethenit von Libethen dazu und trennte als Pseudolibethenit einen von Rhodius analysirten Ehlit von Ehl. Diese Widersprüche werden durch das Vorkommen hervorgerufen, weil er gewöhnlich traubige und nierenförmige Aggregate, wie viele verwandte zeigt, derb und eingesprengt, selten krystallisirt vorkommt[2]). Er ist nach einer Richtung vollkommen spaltbar, span- bis smaragdgrün mit lichterem Strich, an den Kanten durchscheinend, perlmutterglänzend auf den Spaltungsflächen, hat die Härte = 1,5 bis 4,0, das specif. Gewicht = 3,8 bis 4,3. Auch diese Angaben deuten auf verschiedene Minerale. Vor dem Löthrohr zerknistert er heftig und schmilzt leicht zu einer schwarzen krystallinisch erstarrenden Kugel, giebt auf Kohle reducirt Kupfer und ist in Salzsäure und Ammoniak leicht löslich. *K.*

Ehrenbergit, ein nach Bischof und Schnabel[3]) unbestimmt zusammengesetztes wasserhaltiges Silicat, welches auf Kluftflächen des Trachyts am Steinchen und an der Wolkenburg im Siebengebirge als amorpher rosenrother weicher gallertartiger Ueberzug vorkommt, beim Eintrocknen erdig und undurchsichtig wird und im Wasser zerfallend seine frühere Beschaffenheit wieder annimmt. *K.*

Ei[4]) nennt man den weiblichen Zeugungsstoff mit seinen Hüllen, mag sich derselbe noch unbefruchtet im Eierstocke befinden, oder bereits befruchtet sich von demselben getrennt haben, um sich entweder im mütterlichen Körper oder ausserhalb desselben zu einem neuen Individuum zu entwickeln. Demgemäss ist nicht bloss die morphologische Anordnung, sondern auch die chemische Zusammensetzung eines und desselben Eies auf verschiedenen Stufen seiner Entwickelung eine verschiedene.

Im Eierstocke bestehen die (sehr kleinen) Eier aus einer structurlosen äusseren Membran: dem Chorion, welches den in ihm enthaltenen Dotter anfangs enge umschliesst; später sammelt sich zwischen beiden mehr oder weniger Flüssigkeit an, das Eiweiss. Der Dotter erscheint dann von einer sehr zarten Haut umgeben und enthält in seinem flüssigen Inneren ein kleineres, mit klarer Flüssigkeit erfülltes Bläschen, das Keimbläschen, welches wieder einen oder mehrere

---

[1]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 347 und 344. — [2]) Kenngott, Uebers. 1854, S. 52. — [3]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1852, S. 867.

[4]) Literatur: Prout, Philos. Transact. 1822, p. 377; Schweigg. Journ. Bd. LXVIII. — Prévost u. Dumas, Annal. des sciences nat. T. IV, p. 47. — Prévost u. Morin, Lehmann's Zoochemie, Heidelberg 1858, S. 693. — Paget, Philos. Transact. 1850, T. I, p. 221. — Baudrimont u. St. Ange, Compt. rend. T. XVII, p. 1343. — Schwann, de necessitate aëris atmosph. ad evolutionem polli in ovo. Berol. 1834. — Gobley, Compt. rend. T. XXI, p. 766; Journ. de phys. et de chim. [3.] T. XI, p. 409, T. XII, p. 513; Journ. de chim. méd. T. VI, p. 67. — Valenciennes et Fremy, Journ. de chim. et de pharm. [3.] 1854, T. XXVI, p. 5, 321, 415. — C. Vogt, Zur Entwickelungsgeschichte der Geburtshelferkröte S. 3. — L. Radlkofer: über Krystalle proteïnartiger Körper. Leipzig, 1859. — Burdach, de commutat. substant. proteïn. in adipem. Dissertatio. Regiomontii Prussor. 1853. — v. Bibra, Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 378. — Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 376. — L. Gmelin, Handb. d. Chem. Bd. II, S. 1464. — John, Gem. Schrift Bd. II, S. 112. — Lehmann, Lehrb. d. phys. Chem. Bd. I u. Bd. III, Zoochemie. Heidelberg 1858, S. 283 u. ff. — Poleck, Pogg. Annal. Bd. LXXIX, S. 155. — H. Rose u. Weber, ebend. Bd. LXXXI, S. 91.

dunkle Körperchen, den Keimfleck, einschliesst. Neben dem Keimbläschen entdeckt man im Inneren des Dotters noch andere organische Zellen verschiedener Grösse mit anfangs hellerem, später dunklerem, meistens gefärbtem Inhalte und ausserdem eine grössere oder geringere Anzahl von Fetttröpfchen.

Das Gesagte gilt im Wesentlichen von den Eiern aller Thiere, so verschieden sie auch sonst sein mögen. Die meisten dieser Theile sind indess sehr klein, nur durch das Mikroskop sichtbar und daher in chemischer Hinsicht nur unvollkommen bekannt. Doch weiss man, dass die farblose dünne Flüssigkeit, welche das Keimbläschen prall erfüllt, durch Säuren oder Weingeist gerinnt. Der Dotter ist in der Regel gefärbt, meist gelb in verschiedenen Nüancen, doch findet man ihn auch weiss, roth, blau, violett, grün, braun und grau. Diese Farbe hat ihren Sitz zum Theil in den Dotterkugeln, zum Theil in dem im Dotter enthaltenen meist flüssigen Fette.

Wie wir nun in Bezug auf die meisten Thiere von der chemischen Zusammensetzung dieser ursprünglichen Eier sehr wenig wissen, so haben wir auch nur sehr mangelhafte Kenntnisse von den weiteren Veränderungen des Eies in chemischer Hinsicht, die offenbar zugleich mit der morphologischen Ausbildung des Eies und der Entwickelung des Embryo eintreten. Dies gilt namentlich von den lebendige Junge gebärenden Thieren, wo der ganze Vorgang der Entwickelung, unseren Augen unzugänglich, im Inneren der Mutter stattfindet.

Genauer kennen wir die Eier solcher Thiere, welche dieselben ausscheiden und bei denen sich der Embryo ausserhalb des mütterlichen Körpers entwickelt. Hier ist das Ei bereits mit allen den Stoffen versehen, welche zur vollkommenen Ausbildung des neuen Individuums nothwendig sind. Unter allen diesen Eiern sind jene der Vögel, der Fische und einiger Amphibien genauer untersucht, und von ihnen soll hier zunächst die Rede sein.

Im gelegten Hühnerei unterscheidet man folgende Theile: zuerst die weisse Schale, welche auf dem grössten Theile ihrer inneren Fläche von einem zarten Häutchen, der *Membrana putaminis*, überzogen wird. Nur am dickeren stumpferen Ende des Eies liegt diese Membran der Schale nicht unmittelbar an, sondern lässt hier einen mit Luft gefüllten Zwischenraum. Nach den Beobachtungen von Bischof und Dulk würde diese Luft sich von der atmosphärischen durch einen grösseren Sauerstoffgehalt unterscheiden, dessen mehr nach ersterem Beobachter 0,22 bis 0,245, nach letzterem 0,25 bis 0,27 Volumprocente betrüge, allein Baudrimont und St. Ange konnten eine derartige Differenz nicht nachweisen. — Innerhalb der *membrana putaminis* liegt in grossen von einer zarten Haut gebildeten Zellen das Eiweiss, Eierweiss, *Albumen*, und das Innere des Eies erfüllt, umgeben vom Eiweiss und in eine eigene Haut eingeschlossen, der Dotter, Eigelb, *Vitellum*. Durch zwei knotige Stränge, Chalazae oder Hagelschnüre ist die Dottermembran mit derjenigen, welche die Zellen im Eiweiss bildet, verbunden. An der Dotterhaut bemerkt man eine weissliche Stelle im Dotter, den Hahnentritt.

Die näheren Angaben über die chemische Beschaffenheit der einzelnen Theile des Eies siehe unter Eiweiss, Eigelb, Eieröl, Eierschale. Hier soll nur von den physiologisch-chemischen Veränderungen unter verschiedenen Bedingungen die Rede sein.

Ueber die Gewichtsverhältnisse der einzelnen Theile des Eies von Hühnern haben Prout so wie Prévost und Morin Versuche angestellt. Setzt man das Gewicht des ganzen Eies = 1000, so wiegt, nach Prout, die Schale mit der Haut 87,5 bis 119,5, das Eiweiss zwischen 516 und 640, der Dotter zwischen 260 und 380. Die mittleren Zahlen aus zehn Eiern sind für Schale und Haut 106,9, für das Weisse 604,2, für den Dotter 288,9. Die *Membrana putaminis* beträgt, nach Prout, etwa $2^1/_3$, sie hinterlässt beim Verbrennen eine geringe Menge von phosphorsaurem Kalk. Beim Kochen mit Wasser verliert das Ei 2 bis 3 Proc. an Gewicht, indem es an das Wasser mehrere Stoffe abgiebt, nämlich kaustisches, schwefelsaures, phosphorsaures Natron, Chlornatrium, Kalk, Magnesia, Spuren von thierischer Materie, namentlich aber kohlensauren Kalk. Prout fand an Eiern nach zweijähriger Aufbewahrung in trockener Luft die ehemals flüssigen Bestandtheile vertrocknet; sie hatten sich dabei nach dem spitzen Ende hingezogen. Ein Ei hatte im Mittel täglich $^3/_4$ Gran an Gewicht verloren. In Wasser gelegt absorbirten diese getrockneten Eier davon, ihre Theile gewannen einigermassen das ursprüngliche Ansehen und sie hatten keinen üblen Geruch, erlangten jedoch nicht ganz ihr früheres Gewicht wieder.

Nach Prévost und Dumas besteht der Inhalt des unbebrüteten Eies aus 10,72 Proc. Fett, 16,53 Proc. fettfreier Substanz (8,19 im Albumen, 8,36 im Dotter) und aus 72,55 Wasser.

Ueber das Gefrieren der Eier haben Hunter und Paget Beobachtungen angestellt. Paget bestätigt die Beobachtung Hunter's, dass ein frisches Hühnerei dem Gefrieren länger widersteht, als ein schon einmal gefrorenes und wieder aufgethautes; er fand, dass auch verdorbene Eier oder solche, deren Inhalt durch mechanische Mittel oder Elektricität verändert war, leichter gefrieren (schon bei 0° C.), als andere, welche selbst bei — 9° C. nicht gefrieren.

Ueber die bei der Bebrütung der Eier darin stattfindenden chemischen Veränderungen wurden von Prout und Baudrimont und St. Ange ausführliche Beobachtungen angestellt.

Prout fand Folgendes: Am achten Tage der Bebrütung hatte ein Ei 5 Proc. an Gewicht verloren; das im oberen breiten Ende des Eies befindliche Eiweiss veränderte sich im Verhältniss zur Zunahme der Amniosflüssigkeit in der Weise, dass es durch Kochen das Ansehen geronnener Milch annahm; das Coagulum war durch das gelbe Dotterfett gelblich gefärbt. Während einer 14tägigen Bebrütung verlor das Ei 13 Proc. an Gewicht, das Eiweiss war vermindert, gerann aber beim Kochen zu einer festen Masse, das veränderte Eiweiss war grösstentheils verschwunden, und der *Liquor Amnios* flüssiger geworden, der Dotter hatte den Umfang des unbebrüteten Eies angenommen. Am Ende der dritten Woche endlich betrug der Gewichtsverlust des Eies 16 Proc., der geringe Rest des noch vorhandenen Dotters besass noch die ursprüngliche Farbe und enthielt noch Oel. Bis zu dem Ende dieser drei Abschnitte waren folgende Veränderungen in dem Gewichtsverhältnisse der Theile der Eier eingetreten: Am achten Tage enthielt das Ei in 1000 Thln.: Unverändertes Eiweiss 232,8, Dotter 301,3, verändertes Eiweiss 179,8, Embryo 22,0, *Liquor Amnnios*, Membran und Blutgefässe 97,0, Schale und Verlust 167,1. — Am 15. Tage war das Verhältniss folgendes: Unverändertes Eiweiss 175,5, Dotter 250,7, verändertes Eiweiss und Thier 70,0, *Liquor Amnios*, Membran und Blutgefässe 273,5, Schale

und Verlust 230,3. — Am 20. Tage: Unverändertes Eiweiss 0,0 Dotter 167,7, verändertes Eiweiss und Thier 555,1, *Liquor Amnios*, Membran und Blutgefässe 29,5, Schale und Verlust 247,7.

Prout hat auch die Veränderungen in den Aschenbestandtheilen der Eier und ihrer Constituentia in verschiedenen Phasen ihrer Bebrütung untersucht.

Die Asche des Eiweisses und des Dotters von zwei unbebrüteten Eiern erwies sich ziemlich gleich zusammengesetzt. Das Ei = 100 gesetzt, fand Prout: Phosphorsäure: des Dotters 0,359, des Eiweisses 0,045, zusammen 0,404; Schwefelsäure: des Dotters 0,021, des Eiweisses 0,029, zusammen 0,050; Chlor: des Dotters 0,039, des Eiweisses 0,094, zusammen 0,133; kohlensaure Alkalien: des Dotters 0,050, des Eiweisses 0,292, zusammen 0,342; kohlensaure alkalische Erden: des Dotters 0,068, des Eiweisses 0,030, zusammen 0,098.

Dasselbe Ei gab am 8. Tage der Bebrütung: Phosphorsäure: des Dotters 0,403, des Eiweisses 0,027, des Thieres, veränderten Eiweisses u. s. w. 0,038, zusammen 0,468; Schwefelsäure: des Dotters 0,009, des Eiweisses 0,013, des Thieres, veränderten Eiweisses u. s. w. 0,008, zusammen 0,030; Chlor: des Dotters 0,060, des Eiweisses 0,019, des Thieres und veränderten Eiweisses 0,045, zusammen 0,124; kohlensaure Alkalien: des Dotters 0,080, des Eiweisses 0,103, des Thieres, veränderten Eiweisses u. s. w. 0,117, zusammen 0,300; kohlensaure alkalische Erden: des Dotters 0,068, des Eiweisses 0,018, des Thieres, veränderten Eiweisses u. s. w. 0,012, zusammen 0,098. Am 15. Tage der Bebrütung enthielt ein Ei: Phosphorsäure: Eiweiss 0,022, Dotter 0,334, Thier 0,023, *Liquor Amnios* etc. 0,021, zusammen 0,400; Schwefelsäure: Eiweiss 0,007, Dotter 0,030, Thier 0,006, *Liquor Amnios* 0,006 zusammen 0,049; Chlor: Eiweiss 0,009, Dotter 0,016, Thier 0,009, *Liquor Amnios* etc. 0,071, zusammen 0,105; kohlensaure Alkalien: Eiweiss 0,073, Dotter 0,068, Thier 0,046, *Liquor Amnios* u. s. w. 0,096, zusammen 0,283; kohlensaure alkalische Erden: Eiweiss 0,010, Dotter 0,069, Thier 0,027, *Liquor Amnios* u. s. w. 0,008, zusammen 0,114. Am Ende der dritten Woche enthielt ein Ei: Phosphorsäure: Dotter 0,106, Thier 0,302, Reste von Häuten und Eiweiss 0,012, zusammen 0,420; Schwefelsäure: Dotter 0,004, Thier 0,044, Reste von Häuten und Eiweiss 0,004, zusammen 0,052; Chlor: Dotter 0,003, Thier 0,055, Reste von Häuten und Eiweiss 0,009, zusammen 0,067; kohlensaure Alkalien: Dotter 0,006, Reste von Häuten und Eiweiss 0,023, zusammen 0,255; kohlensaure alkalische Erden: Dotter 0,126, Thier 0,258, Reste von Häuten und Eiweiss 0,012, zusammen 0,396.

Prout hat aus seinen Untersuchungen folgende allgemeine Schlüsse gezogen: 1. Das relative Gewicht der Theile im Ei kann sehr veränderlich sein. 2. Beim Bebrüten verliert das Ei $^1/_6$ seines Gewichtes, oder achtmal so viel, als unter den gewöhnlichen Umständen in derselben Zeit. 3. Im Anfang der Bebrütung giebt der Dotter an das Eiweiss Oel ab, wodurch dieses verändert und dem Käsestoff der Milch ähnlich wird, wogegen der Dotter Wasser und Salze aufnimmt. 4. Diese letzteren verlassen den Dotter wieder, der allmälig seinen früheren Umfang wieder einnimmt. In der letzten Woche verliert er noch mehr an Umfang, und giebt den grössten Theil seines Phosphorgehaltes ab, der zur Knochenbildung verwendet wird, indem er sich als Phosphorsäure mit Kalk verbindet, welcher ursprünglich nicht in den

Flüssigkeiten des Eies enthalten war. Prout vermuthet, dass dieser Kalk von der Eischale stammt.

Die Untersuchungen von Prévost und Dumas an unbebrüteten und bebrüteten Hühnereiern ergaben folgende Resultate: Der Inhalt eines unbebrüteten Hühnereies bestand aus: 10,72 Proc. Fett, 16,58 Proc. fettfreier Substanz (8,19 im Eiweiss und 8,36 im Dotter) und aus 72,55 Proc. Wasser. Nach 7tägigem Bebrüten bestand das Innere des Eies aus 9,32 Proc. Aetherextract, 13,94 Proc. fettfreier Substanz (mit 8,0 Proc. Eiweiss) und 76,74 Proc. Wasser. Das Albumen enthielt 34,9, der dicke Dotter 16,5, der flüssige Dotter 4,4, die Eihäute 7,7, die Amniosflüssigkeit 1,3 Proc. fettfreier Substanz. Fett und feste Substanz hatten daher während der Bebrütung abgenommen, das Wasser hatte sich aber relativ vermehrt. Nach 14tägigem Bebrüten besass die innere Schalenhaut, das Innere des Fötus, und in einem Falle auch die Amniosflüssigkeit saure Reaction. 100 Thle. des inneren Eies bestanden aus 9,46 Aetherextract, 16,09 fettfreier trockener Materie mit 7,7 Eiweiss und 74,43 Wasser. 100 Thle. Eiweiss enthielten 3,3 fettfreie trockene Substanz, 100 Thle. Eigelb 19,3, 100 Thle. Häute 9,1, 100 Thle. Fötus 7,2, 100 Thle. Amnios 1,4 Thle. fettfreie trockene Substanz. Nach 21tägiger Bebrütung bestand das Innere des Eies aus 5,68 Proc. Fett, 15,44 Proc. fettfreier trockener Substanz, davon $^1/_6$ Dotter, $^1/_6$ Dotterhaut und $^2/_3$ Fötus, und aus 78,88 Proc. Wasser. Das Eigelb enthielt nun 29,0, die Dotterhaut 20,6, der Fötus 14,6 Proc. trockene fettfreie Substanz.

Das Gewicht der Eischale blieb fast constant. Das Fett der Eier war vor der Bebrütung gleichmässig gelb gefärbt; am 7. Tage gab der dicke Eidotter an Aether ein gelbes Oel ab, der flüssige anfangs ein gelbes, später ein farbloses Fett. Die Häute und das Amnios lieferten ein dickes weisses Fett, der Fötus ein weisses, dem Schweinefett ähnliches Fett. Am 14. Tage war das Dotteröl gelb und dick, ebenso das der Häute, das des Eiweisses farblos und dick, das des Fötus röthlich und fest. Am 21. Tage war das Dotterfett dick und blassgelb, das der Häute dunkelgelb und theilweise fest; der Fötus lieferte anfangs ein festes gelbes, später ein weisses weiches Fett.

Auch auf die Aschenbestandtheile bezügliche Untersuchungen haben Prévost und Morin angestellt.

Nicht bebrütete Eier enthielten:

	fettfreie trockene Substanz	Asche	unlösliche Phosphate	lösliche Salze
im Eiweiss	15,090	0,85	0,13	0,68
im Dotter	15,166	0,90	0,90	0,00
	30,256	1,74	1,03	0,68

Nach 21tägigem Bebrüten:

Dotter	5,51	0,150	0,145	0,005
Dotterhaut	4,80	0,205	0,205	0,000
Putamen, Chorion u. Amnios	0,42	0,040	0,015	0,025
Fötus	16,87	1,825	1,059	0,730
	27,60	2,220	1,424	0,760

In Bezug auf den Gewichtsverlust, welchen das Ei beim Bebrüten erleidet, stimmen die Beobachtungen von Prévost und Morin nicht mit den Angaben Prout's überein. Während nämlich Letzterer gefunden haben will, dass das Ei beim Bebrüten achtmal so viel an Gewicht

verliere, als das unbebrütete in derselben Zeit, ist, nach Prévost und Morin, der Gewichtsverlust bei beiden Arten Eiern nahezu derselbe, und scheint der des entwickelungsfähigen Eies demnach mehr von einem blossen Eintrocknen herzurühren. Die unbefruchteten Eier werden beim Bebrüten nicht faul; ihr Inhalt behält seine ursprüngliche Consistenz, doch wird ihr Dotter dunkler.

Nachdem die Thatsache, dass auch die unbebrüteten Eier respiriren und fortwährend Kohlensäure und Wasser ausgeben, während sie Sauerstoff absorbiren, schon seit lange bekannt war, und man sich dadurch auch den Umstand erklärte, dass die im stumpfen Ende des Eies eingeschlossene Luft mehr Sauerstoff enthält, als die atmosphärische, wurde in neuerer Zeit die Respiration der bebrüteten Eier von Baudrimont und St. Ange näher studirt. Aus diesen Untersuchungen und einigen Beobachtungen von Viborg und Schwann ergiebt sich, dass die Respiration oder, was dasselbe sagen will, der Gaswechsel der Eier während der Bebrütung lebhafter wird, und die Nothwendigkeit dieses Gaswechsels für die Entwickelung des jungen Hühnereies geht daraus hervor, dass in Wasserstoff oder Kohlensäure gelegte Eier sehr bald absterben. Bei der Bebrütung verschwindet zunächst der Sauerstoff aus dem Luftbehälter des Eies zum grossen Theile, und man findet dann in der Luft desselben oft gegen 6 Proc. Kohlensäure. Daher absorbiren die in der Luft auskommenden Eier fortwährend Sauerstoff, und entwickeln zugleich Wasser, Kohlensäure, Stickstoff und eine nicht näher untersuchte Schwefelverbindung. Der Gewichtsverlust der Eier ist, nach Baudrimont und St. Ange, geringer als das Gewicht des aus ihnen entwickelten Wassers, der Kohlensäure und des Stickstoffs, ja selbst geringer, als das Gewicht des Wassers, des Stickstoffs und des Kohlenstoffs der Kohlensäure, so dass man annehmen kann, der Sauerstoff der letzteren werde aus der Luft entnommen, und Sauerstoff aus der Luft werde ausserdem noch im Ei absorbirt. Der bei der Bebrütung nöthige Sauerstoff wird, nach Baudrimont und St. Ange, in zweifacher Weise verbraucht: ein Theil dient zur Bildung von Wasser. Das Volumen des absorbirten Sauerstoffs ist nahe ebenso gross, als das des mit Kohlenstoff sich zu Kohlensäure verbindenden; das Volumen des Stickstoffs etwa halb so gross als das der Kohlensäure. Baudrimont und St. Ange fanden ferner, dass das bebrütete Ei reicher an Sauerstoff ist, wie das nicht bebrütete, sowie dass der Fettgehalt der Eier sich während der Bebrütung vermindere, zugleich erleide die stickstoffhaltige Substanz derselben eine Zersetzung, was die Entwickelung von gasförmigem Stickstoff beweise (?).

Von den Eiern anderer Thiere wurden namentlich die einiger Fische und Reptilien näher untersucht. Wir kommen auf die betreffenden Untersuchungen von Gobley, und Valenciennes und Fremy bei den einzelnen Theilen des Eies zurück und berühren hier nur das auf die Eier im Allgemeinen Bezügliche.

Die Karpfeneier zeigen, nach den Beobachtungen von Gobley, in ihrer Zusammensetzung gewisse Aehnlichkeit mit dem Eigelb der Hühnereier. Das alkalische Eiweiss, welches den Dotter der letzteren umgiebt, scheint ihnen zu fehlen; dagegen enthalten sie ein mit dem Vitellin in Eigenschaften und Zusammensetzung übereinstimmendes Albuminat: das Paravitellin, und Fett, welches, wie beim Eigelb, aus zwei Substanzen zusammengesetzt ist, einem fetten Oel und einer

zähen, nicht schmelzbaren Substanz. Das fette Oel, welches nur in geringer Menge vorhanden ist, besteht, nach Gobley, aus Oleïn und Palmitin, die zähe Substanz aber sei ein Gemenge verschiedener Substanzen, worunter Cholesterin, Lecithin und Cerebrin, wovon Lecithin phosphorhaltig sei (s. diese Art.). Bei dem Kochen der Karpfeneier mit Wasser erhält man, nach Gobley, eine saure Flüssigkeit, die nach Zusatz von Weingeist noch saurer wird. Der Farbstoff der Karpfeneier scheint wie der des Eigelbs zweierlei Art zu sein: ein rother eisenhaltiger, dem Blutfarbstoff analoger, und ein gelber. Gobley giebt die mittlere procentische Zusammensetzung wie folgt an: Wasser 64,08, Paravitellin 14,06, Oleïn und Palmitin 2,57, Cholesterin 0,26, Lecithin 3,04, Cerebrin 0,20, Chlorammonium 0,04, Chlornatrium und Chlorkalium 0,45, schwefelsaures und phosphorsaures Kali 0,04, phosphorsaurer Kalk und Magnesia 0,29, Fleischextract 0,39, Membran 14,53, Farbstoff, Spuren von Eisen und Verlust 0,03.

Nach den Untersuchungen von Valenciennes und Fremy enthalten die Eier verschiedener Knorpelfische, wie Rochen, Zitterrochen und Haien, kaum Spuren von Eiweiss; auf die Eigenthümlichkeit des Dotters kommen wir unter Eigelb zurück. Anders verhalten sich die Eier der Knochenfische, deren Flüssigkeiten ihre Zusammensetzung ändern, während sich die Eier im Eileiter befinden. Das am Eierstock noch befestigte Ei enthält kaum Spuren von Eiweiss, während das im Eileiter befindliche reich daran ist. Die Eier der Schildkröten zeigen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung eine grosse Aehnlichkeit mit denen der Knorpelfische; sie enthalten ebenfalls wenig Weisses, dagegen aber in dem Gelben viel Albumin.

Der Rogen des Störs wird eingesalzen als Caviar in den Handel gebracht. John fand in 100 Thln. desselben: flüssiges Albumin 6,2, butterartiges Fett 4,3, Kochsalz 6,7, phosphorsauren Kalk und etwas Eisen 0,5, geronnenes Albumin 24,3, Wasser 58.

Die Eier der Krebse und Hummern führen, nach den Untersuchungen von Valenciennes und Fremy, bereits den in den Schalen der Thiere enthaltenen Stoff, welcher die Ursache der rothen Färbung beim Sieden derselben ist. In den Eiern scheint er im Eiweiss gelöst zu sein, und schlägt sich beim Verdünnen der zerdrückten Eier mit Wasser als eine grüne harzartige Substanz nieder, die schon beim Trocknen im leeren Raume, bei Einwirkung von Salzen die Wasser anziehen, bei Einwirkung von Alkohol oder Aether, endlich beim Reiben mit einem festen Körper sich röthet. In dem gerötheten Zustande kann man den Farbstoff leicht erhalten durch Erhitzen der ihn gelöst haltenden albuminösen Flüssigkeit, und Ausziehen des Farbstoffs aus dem ihn umschliessenden coagulirten Albumin mittelst Alkohol.

v. Bibra untersuchte die Eier einer grösseren ausländischen Schlangenart. Die Eier hatten die Grösse von Hühnereiern und waren mit einer weichen aus einer Haut bestehenden Schale, welche sehr wenig kohlensauren Kalk enthielt, umgeben. Die Schale wurde durch Salpetersäure roth, und beim Erwärmen entwich Kohlensäure und Stickgas. Eiweiss und Eigelb verhielten sich ähnlich wie bei Hühnereiern, das Gelbe war aber ölreicher. Sowohl das Oel des Dotters wie auch das Albumin wurden durch Schwefelsäure roth.

Der Dotter der Eier von Nattern scheint nach den Untersuchungen von Valenciennes und Fremy Vitellin, Albumin und phosphor-

haltiges Fett zu enthalten, dagegen fanden sie in den Eiern der gemeinen Viper ein Eiweiss, das dem der Rochen ähnlich, gelatinös, und aus durchsichtigen elastischen Häutchen gebildet war, die ein schwach albuminhaltiges Wasser enthielten. Der Dotter stellt, wie bei der Natter, eine sehr albuminreiche Flüssigkeit dar, worin eine grosse Menge Fett schwimmt, bringt man ihn aber mit Wasser zusammen, so verdickt sich die Flüssigkeit mehr und mehr, und wird endlich ganz und gar gallertartig.

C. Vogt hat ein festes Fett aus Frosch- und Kröteneiern abgebildet und beschrieben, welches er für Stearin hält, das aber wahrscheinlich ebenso, wie das feste Fett der Hühnereier, nicht Stearin, sondern ein Gemenge mehrerer Fette ist.

Reinsch hat die Eier von *Papilio crataegi* untersucht, er fand sie folgendermaassen zusammengesetzt: Eierschalen (thierische Materie 2,14, kohlensaurer Kalk 0,22) 2,36, Albumin 8,32, Fett mit Spuren von flüchtigem Oel 8,22, nicht verseifbares Fett 0,88, phosphorsaurer Kalk mit Spuren von Eisenoxyd 0,57, Thierstoffe mit Salzen 4,65, Wasser 75,00.

F. W. Burdach hat Eier von *Limnaeus stagnalis* untersucht, in der Absicht, zu ermitteln, ob der Fettgehalt der Eier während ihrer Entwickelung auf Kosten der Albuminate zunimmt oder nicht. Es wurden Eier von *Limnaeus stagnalis*, bei denen der Furchungsprocess begonnen hatte, und solche, bei denen das Thier fast entwickelt war, getrocknet, mit kaltem und warmem Aether, und mit kaltem und heissem Alkohol extrahirt, und das Alkoholextract durch Wasser von Extractivstoffen und Salzen befreit. Alkohol- und Aetherextract wurden zusammen als Fett in Rechnung gebracht. Aus dem extrahirten Rückstand wurde die Asche bestimmt. Es ergab sich, dass die trockenen gefurchten Eier enthielten: 4,05 Proc. Salze, 0,68 Proc. Fette, demnach 95,26 Albuminate, und in einem zweiten Versuche 3,55 Proc. Salze, 0,64 Proc. Fett und 95,81 Albuminate. Die entwickelten Eier dagegen lieferten 6,00 und 6,62 Salze, 2,18 und 1,55 Fett und 91,82 und 91,82 Albuminate. Will man aus diesen an Zahl geringen Untersuchungen einen Schluss ziehen, so wäre es der, dass in der That Albuminate auf Kosten der Fette verschwinden oder in Fett übergehen. *G.-B.*

Eibenbaum, *Taxus baccata*. Die Blätter dieses Baumes sollen giftig sein. Lucas [1]) erhielt bei Behandlung der Blätter mit Alkohol und Weinsäure, nach dem Verfahren von Stas, eine geringe Menge (aus 2 Pfd. nur 3 Gran) eines weisslichen amorphen bitter schmeckenden Körpers, der beim Erhitzen zu einer harzartigen Masse schmilzt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in verdünnten Säuren löst, aus letzteren Lösungen durch Alkalien in weissen voluminösen Flocken gefällt wird. Er wird auch durch Gerbsäure und Jodtinctur gefällt. Schwefelsäurehydrat löst ihn mit purpurrother Farbe. Lucas nennt diesen Körper Taxin, ob er eigenthümlich ist und ob er die giftigen Eigenschaften der Taxusblätter besitzt, müssen weitere Untersuchungen ergeben. *Fe.*

Eibischwurzel. Die im geschälten Zustande im Handel vorkommende Wurzel von *Althaea officinalis* L. (Familie der Malvaceen);

---

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXXXV, S. 145.

sie bildet weisse runde etwa fingerdicke Stücke, riecht und schmeckt eigenthümlich fade süsslich, beim Kauen viel Schleim gebend. Bacon fand in der Wurzel einen eigenthümlichen an Aepfelsäure gebundenen Körper, den er Althaeïn nannte; Henry und Plisson zeigten, dass dieser Körper Asparagin sei. Leo Meier und Buchner fanden in der Wurzel viel Stärkmehl (etwa $^1/_3$), Pflanzenschleim und Gummi (etwa $^1/_3$), ferner Schleimzucker und Asparagin, Pectin, fettes Oel (etwa 1,2 Proc.), Asche (darunter phosphorsauren Kalk) und Holzfaser. Die Wurzel von *A. narbonensis* (*A. taurensis* Dec.) zeigte auch in quantitativer Beziehung sich der Eibischwurzel ganz ähnlich. Der in der Eibischwurzel enthaltene Schleim (s. unter Pflanzenschleim Bd. VI, S. 159) ist, nach den Untersuchungen von Mulder[1]) und Schmidt, identisch mit dem Schleime anderer Pflanzenstoffe und mit Gummi.

Fe.

Eibischschleim s. unter Gummi und Pflanzenschleim.

Eiche.

Von der gewöhnlichen *Quercus Robur* sind verschiedene Theile untersucht. Das Eichenholz, seiner Härte und Festigkeit wegen, so wie auch, weil es dauerhaft ist, zu technischen Zwecken so geeignet, hat im lufthaltenden Zustande ein specif. Gewicht von 0,65; getrocknet fanden Schödler und Petersen[2]) 48,8 Kohlenstoff auf 6,1 Wasserstoff und 45,1 Sauerstoff. Vogel[3]) fand 49,5 Kohlenstoff auf 5,3 Wasserstoff, 43,7 Sauerstoff und 1,5 Asche; derselbe fand im Moder von Eichenholz 52,5 Kohlenstoff auf 5,0 Wasserstoff, 40,6 Sauerstoff und 1,9 Asche; Sprengel[4]) fand in 100 lufttrockenem Holz nur 0,20 Asche (s. unten S. 552 unter I.).

Das Laub der Eiche enthält, nach Sprengel[5]), 52 Thle. Trockensubstanz und 48 Thle. Wasser, die erstere enthielt an 25 in Wasser, und 57 in verdünnter Kalilauge lösliche Bestandtheile. Nach Boussingault[6]) enthielten 100 Thle. getrockneter Blätter 2,1 Proc. Stickstoff; nach Sprengel geben 100 Thle. lufttrockenes Laub 5,06 Thle. Asche. (s. S. 552 unter II.). Die auf den Blättern und Blattstielen der Eichen (besonders von *Quercus infectoria*) durch den Stich der Gallwespe entstehenden Auswüchse sind die Galläpfel (s. 1. Aufl. Bd. III, S. 257).

Die Eichenrinde ist wegen ihres Gehaltes an Gerbstoff von sehr grosser Bedeutung für die Gerberei; sie enthält ausser Gerbsäure (s. unten) etwas Gallussäure, rothen Gerbstoffabsatz (Eichenroth), Wachs, Pektin und andere gewöhnliche Pflanzenstoffe, dann 2 Proc. Aschenbestandtheile. Diese bestehen aus Kalk, Magnesia, Eisen und Mangan, Phosphorsäure, Kieselsäure und Kohlensäure. Der Gehalt der Eichenrinde an löslichen Bestandtheilen im Allgemeinen und an Gerbstoff besonders ist geringer bei alter als bei junger Rinde, und geringer bei der äusseren Borke als bei dem zwischen Borke und Splint liegenden Bast. Davy[7]) fand in 100 Thln. Eichenrinde:

---

[1]) Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII, S. 286. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVII, S. 139. — [3]) N. Jahrb. d. Pharm. Bd. VII, S. 367. — [4]) Journ. f. techn. Chem. Bd. XIII, S. 383. — [5]) Journ. f. techn. Chem. Bd. VII, S. 267; Bd. VIII, S. 271. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 408. — [7]) Gehlen's N. Journ. d. Chem, 1805, Bd. IV, S. 348.

	Extract	Gerbstoff
Innere weisse Rinde von alten Eichen	22,5	15,0
Innere weisse Rinde von jungen Eichen	23,5	16,0
Ganze Eichenrinde, im Frühjahr	12,7	6,0
Ganze Eichenrinde, im Herbst	—	4,4
Rinde von Eichenbuschholz	—	6,6
Mittlere gefärbte Rinde	9,0	4,0

Fehling [1]) fand in alter Rinde etwa 9 Proc., in besserer 13 bis 16 Proc., und in bester Spiegelrinde 19 bis 21 Proc. Gerbstoff. Müller [2]) erhielt aus der Rinde zwei- bis dreijähriger Stämme etwa 11 Proc., aus der Rinde älterer Stämme 5 Proc. Gerbstoff.

Rütsch fand in der ganzen Rinde etwa 5 bis 6 Proc., im Bast allein 17 Proc. Gerbstoff.

Die Eichenrinde findet des Gehalts an Gerbstoff wegen ausgedehnte Anwendung in der Gerberei (Loh- oder Rothgerberei s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 794), so wie zum Schwarzfärben. Es wird wie die Rinde von *Quercus robur* auch die von *Q. pedunculata*, *Q. Ilex* u. a. m. benutzt. Man hat die Eichenrinde auch zur Bereitung von Dinte benutzt. Sie hat ferner in der Heilkunde als Adstringens und Stypticum sowohl innerlich als äusserlich in Form von Pulver und als Aufguss Anwendung gefunden.

Die Früchte der Eiche, die Eicheln, *Glandes quercus*, sind von verschiedenen Quercusarten untersucht; sie enthalten wohl im Wesentlichen dieselben Bestandtheile. Die Schale macht ungefähr 1/4 der Früchte aus; der Kern der Früchte von *Q. robur* ist von Brande und von Bibra [3]), von *Q. pedunculata* von Löwig [4]) und von *Q. racemosa* von Braconnot [5]) untersucht. In 100 Thln. geschälter Eicheln fand Brande 20,3 Thle. Stärkmehl, 2,9 Thle. Gerbstoff, 51,7 Thle. Extractivstoff und Wasser, 7,1 Thle. Faser und 18,0 Gluten. Von anderen Chemikern wurde gefunden:

	Löwig	Braconnot	v. Bibra
Stärkmehl	38,0	37,0	34,9
Unkrystallisirter Zucker	—	7,0	8,1
Gummi und Extractivstoff	6,4	5,0	—
Stickstoffsubstanzen	—	15,0	7,3
Gerbsäure	9,0	—	7,0
Fettes Oel	4,3	3,3	3,8
Harz	5,2	—	2,0
Faserstoff	31,9	1,9	—
Wasser	—	31,8	—
Pflanzenleim, Gummi, Faser u. s. w.	—	—	44,0

Löwig fand in der Asche Kalk und Kalisalze. Braconnot fand in den Eicheln noch Phosphate und Sulfate von Kalium, Calcium, Spuren von Kieselerde, dann Citronsäure und Zucker (s. unter Eichelzucker). v. Bibra erwähnt, dass die Eicheln eine Spur ätherisches Oel enthalten.

Das Stärkmehl lässt sich aus den Eicheln durch Auswaschen mit Wasser erhalten. Wegen des Gehalts an Stärke und an Gerbstoff wird ein Aufguss derselben als Arzneimittel in Anwendung gebracht, die Eicheln werden hierzu im gerösteten und gemahlenen Zustande

[1]) Württemb. Gewerbebl. 1856, S, 77. — [2]) Archiv d. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 266. — [3]) Abhandl. d. techn. Commiss. d. Bayer. Akad. Bd. II, S. 309. — [4]) Buchn. Repert. Bd. XXXVIII, S. 169. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 392; Pharm. Centralbl. 1850, S. 92.

(*Glandes quercus tostae*, Eichelcaffee) genommen. Entweder werden die reifen Eicheln nach dem Trocknen geschält und geröstet, oder sie werden zuerst ganz oder auch gespalten in Wasser eingeweicht[1]) und dann nach dem Trocknen geschält und geröstet. Sie sollen beim Rösten nur so weit erhitzt werden, dass sie nicht sehr dunkelbraun werden, und sich leicht pulvern lassen; die lufttrockenen Eicheln verlieren hierbei 20 bis 24 Proc. an Gewicht; v. Bibra fand beim Rösten bis zur lichtkastanienbraunen Farbe eine Gewichtsabnahme von 21 Proc. und eine Volumszunahme von 5 bis 6 Proc. Die gerösteten Eicheln enthalten, nach ihm, noch Zucker, Gummi und Gerbsäure, beim Rösten ist namentlich Dextrin, Röstbitter und empyreumatisches Oel gebildet, und dieses sind wohl die wirksamen Bestandtheile des Infusums, welches bei richtiger Behandlung der Eicheln nicht gerade unangenehm schmeckt. Nach Perron[2]) sollen die Eicheln aus dem südlichen Frankreich (von *Q. Ilex*?) und die aus Spanien (von *Q. Esculus*) einen besser schmeckenden Caffee geben, als die aus dem nördlichen Frankreich.

Schrader fand in den gerösteten Eicheln keine leimfällende Gerbsäure, was vielleicht durch die Beschaffenheit der Frucht oder durch die Stärke des Röstens bedingt war.

Der Aufguss von Eichelcaffee wird als gelindtonisches Mittel bei Verdauungsschwäche, bei Schleimdurchfall, bei Atrophie u. s. w. in Anwendung gebracht.

Im Orient sollen die frischen Eicheln einige Zeit in die Erde eingegraben werden, wo sie ihre Bitterkeit durch Gährung verlieren, worauf sie geröstet und mit Zucker vermischt als angenehmes Analepticum benutzt werden; solche Mittel sind das Palamud der Türken und das Racahout der Araber[3]).

Die Asche der Eicheln ist von Graham, Hofmann und Campbell[4]) (III.) und von Kleinschmidt[5]) (IV.) untersucht.

	I.	II.	III.	IV.
Kali	31,7	14,1	54,9	64,6
Natron	6,7	Spur	0,6	0,5
Kalk	17,3	63,1	6,1	6,9
Magnesia	1,4	3,9	4,3	5,6
Thonerde	2,4	0,7	—	—
Manganoxyd	3,3	1,0	—	—
Eisenoxyd	4,3 (Eisenoxyd und Phosphorsäure zusammen)	0,2	0,5	1,4
Phosphorsäure		3,0	11,1	17,0
Kieselsäure	26,9	13,1	1,0	1,0
Schwefelsäure	3,3	—	4,8	2,7
Chlor	2,4	0,5	2,5	0,6
Kohlensäure	—	—	13,7	—

Die Kelche der Ziegeneiche, (*Quercus Aegilops*) kommen als Aeckerdoppen (*Valoniae*) von Smyrna, Cypern und anderen Orten der Levante; sie werden wie Galläpfel und Knoppern ihres grossen Gehalts an Gerbstoff wegen benutzt, sie enthalten ausserdem etwas Gallussäure. Der Gerbstoff ist verschieden von Galläpfelgerbsäure, er giebt durch trockene Destillation keine Pyrogallussäure (Stenhouse).

Die durch den Stich der Gallwespe missgebildeten Kelche ver-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 346. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 86. — [3]) Unter letzterem Namen *Racahout des Arabes* wurde lange Zeit ein Gemenge von Reismehl, Cacao und Zucker zu hohen Preisen verkauft. — [4]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856. S. 815. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 117.

schiedener Eichenarten, besonders von *Q. Robur* und von *Q. Cerris* sind die sogenannten Knoppern (s. d. Art.). *Fe.*

Eicheln, s. unter Eiche, Früchte.

Eichelsteine. Concretionen, die sich zuweilen an der Eichel des männlichen Gliedes und unter der Vorhaut (Präputialsteine) bilden. Derartige Steine hat Römer[1]) untersucht. Bei einem Kinde mit enger Vorhaut fand er 51 solcher Steine, die zusammen 158 Gran wogen. Sie bestanden der grössten Masse nach aus Harnsäure und enthielten ausserdem phosphorsauren Kalk und ein animalisches Bindemittel. *G.-B.*

Eichelzucker. Der von Braconnot in den Eicheln aufgefundene Zucker, dem Milchzucker ähnlich und für damit identisch gehalten, ward von Dessaignes als eigenthümlich erkannt und daher Eichelzucker oder Quercit genannt (s. 1. Aufl. Bd. VI, S. 797).

Eichengerbsäure, Eichengerbstoff, nannte Berzelius die in den Galläpfeln vorkommende Gerbsäure, weil er sie für identisch hielt mit dem in der Eichenrinde enthaltenen Gerbstoff. Obgleich nun die Gerbsäure der Eichenrinde noch nicht rein dargestellt ist, so zeigt doch ihr Verhalten entschieden, dass sie verschieden ist von der Galläpfelgerbsäure. Der Gerbstoff der Eichenrinde ist leicht in Wasser löslich, er fällt die Eisenoxydsalze blau, er fällt Leimlösung, Brechweinstein und Chininsalze. Er wird durch Schwefelsäure in rothbraunen Flocken gefällt, bildet beim Kochen mit verdünnter Säure eine dunkel gefärbte in Wasser fast unlösliche Masse, aber keine Gallussäure; bei der trockenen Destillation konnte auch Pyrogallussäure nicht erhalten werden (Stenhouse). Identisch mit dem Gerbstoff der Eichenrinde ist, nach Rochleder[2]) der Gerbstoff von *Thea Bohea*. *Fe.*

Eichengummi nannte Weinrich[3]) eine syrupartige, nach dem Austrocknen glänzende spröde schwarze Ausschwitzungssubstanz von Eichen, jedenfalls ein Gemenge.

Eidechsenharn[4]). Der Harn von *Lacerta agilis*, der mit dem Kothe als Beschlag desselben entleert wird, wurde von Scholz untersucht. Er bestand aus 94 Proc. Harnsäure, 2 Proc. Ammoniak, 3,33 Proc. phosphorsaurem Kalk und 0,67 Proc. Sand. In den Excrementen von *Lacerta Chamaeleon* fand Prout harnsaures Ammoniak und etwas färbende Materie. Auch im Harn der *Lacerta Iguana* fand derselbe Chemiker Harnsäure, ebenso wie J. Davy im Schildkrötenharn. *G.-B.*

Eidechseneier. Nach den Untersuchungen von Valenciennes und Fremy[5]) besitzen die Eier der Eidechsen grosse Aehnlichkeit mit den Eiern der Vögel, und dies gilt namentlich auch vom Dotter. Valenciennes und Fremy fanden darin weder Ichthin noch Emydin. In der Eischale vom Brillenkaiman fand Brummerstädt[6])

---

[1]) Römer, Oestr. med. Jahrb. Bd. XVIII, S. 229. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 205. — [3]) Crell's chem. Annal. 1795, Bd. I, S. 329. — [4]) Scholz, Gilbert's Annal. Bd. XLIII, S. 83. — Prout, Thoms. Annal. Bd. XV, S. 471. — [5]) Valenciennes et Fremy, Journ. de chim. et de pharm. [3.] T. XXVI, p. 5 bis 16, 321 bis 326, 415 bis 413, auch Chem. Centralbl. 1854, S. 625. — [6]) Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 376.

nach Wicke's Mittheilung 91,10 Proc. kohlensauren Kalk, 2,33 Proc. kohlensaure Magnesia, 0,54 Proc. phosphorsaure Erden, 5,09 Proc. organische Substanz und 1,36 Proc. Wasser. *G.-B.*

Eidotter, Eigelb. Das Eigelb der Vögel und der Fische bildet eine zähe dicke, wenig durchscheinende, bald gelbroth, bald schwefelgelb gefärbte Flüssigkeit, ohne Geruch, aber von schwachem eigenthümlichen Geschmack; mit Wasser gemengt, bildet es eine weisse emulsive Flüssigkeit, es bläut geröthetes Lackmuspapier, erstarrt beim Kochen zu einer leicht zerreiblichen Masse, wird auch durch kalten Alkohol coagulirt, und giebt beim Schütteln mit Aether ein röthlichgelbes Fett an den Aether ab.

Die mikroskopische Untersuchung des Dotters ergiebt ausser den Keimbläschen, die Dotterkügelchen, Fetttröpfchen und feine Molekularkörnchen. In den Eiern der Fische und Amphibien beobachtet man ausser den genannten Formelementen unter dem Mikroskop auch noch die Dotterplättchen. In den Eiern der Knorpelfische und wahrscheinlich auch der Batrachier sind dieselben weiss und transparent und stellen bei *Raja clavata* rectanguläre Täfelchen mit abgerundeten Kanten und stumpfen Ecken dar, bei *Torpeda marmorata* erscheinen sie elliptisch oder kreisrund — sehr langgestreckt oder oval, mitunter hexagonal bei *Squalus galeus*, quadratisch gewöhnlich mit abgestumpften Ecken bei *Rana esculenta*. Ihr Durchmesser schwankt zwischen $0{,}008^{mm}$ und $0{,}06^{mm}$; und nach den Untersuchungen von Radlkofer sind sie doppelt-brechend und stellen wirkliche Krystalle dar. Auch die Dotterplättchen unreifer Eier von Knochenfischen: rectanguläre oder nahezu quadratische platte Täfelchen, brechen das Licht doppelt. Die chemische Grundlage dieser Dotterplättchen sind drei von Valenciennes und Fremy unter der Bezeichnung Ichthin, Ichthidin, Ichthulin und Emydin beschriebene, aber noch sehr unvollkommen studirte organische Stoffe. Ichthin wäre die Substanz der Dotterplättchen der Knorpelfische und Batrachier, und unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Salzsäure ohne violette Färbung, ebenso in anderen Mineralsäuren und Essigsäure, löslich in Kali und Natron, aber unlöslich, wie es scheint, in Ammoniak. Bei der Elementaranalyse des Ichthins fanden Valenciennes und Fremy: Kohlenstoff 51,0, Wasserstoff 6,7, Stickstoff 15,0, Phosphor (?) 1,9, Sauerstoff 25,4. Das Ichthidin, in den Dotterplättchen unreifer Eier von Knochenfischen enthalten, ist in Wasser löslich, seine wässerige Lösung gerinnt durch Alkohol und Aether sowie durch Kochen, concentrirte Salzsäure löst es ohne violette Färbung, Salpetersäure färbt die Plättchen gelb, das Millon'sche Reagens färbt sie roth. Ammoniak bewirkt Lösung, nicht aber concentrirte Kalilauge, Schwefelsäure und Essigsäure. Jodlösung färbt das Ichthidin gelb, und löst es wahrscheinlich auf. Die Ichthidinplättchen lassen sich umkrystallisiren (Radlkofer). Das Ichthulin, ein dem Ichthin sehr ähnlicher Körper, wurde von Valenciennes und Fremy in Fischeiern, besonders aber in Salmeneiern aufgefunden; es ist löslich in Wasser, die anfangs klare Lösung trübt sich aber bald unter Bildung eines fadenziehenden in Wasser unlöslichen Absatzes. Sind die Eier der Karpfen einmal vollständig ausgebildet, so findet sich darin weder Ichthin noch Ichthulin mehr, sondern Albumin, welches ein phosphorhaltiges Fett in Suspension hält. Valenciennes und Fremy fanden das

Ichthulin folgendermaassen zusammengesetzt: Kohlenstoff 52,5, Wasserstoff 8,0, Stickstoff 15,2, Schwefel 1,0, Phosphor 0,6, Sauerstoff 22,7. Emydin endlich nennen Valenciennes und Fremy in den Eiern der Schildkröten vorkommende rundliche, theilweise abgeplattete Körner, die nicht selten krystallartige Einschlüsse enthalten, deren chemisches Verhalten sie als Albuminate und mit den Körnern selbst identisch erscheinen lässt. Radlkofer, der sie doppelt-brechend fand, betrachtet sie als wirkliche Krystalle. Das Emydin unterscheidet sich vom Ichthin dadurch, das es sich in verdünnter Kalilauge sogleich löst, in Essigsäure aber ohne sich zu lösen aufquillt. In kochender Salzsäure löst sich das Emydin ohne violette Färbung, und hinterlässt beim Verbrennen eine kalkhaltige Asche. Ein besonderes Interesse haben die Dotterplättchen in jüngster Zeit dadurch gewonnen, dass L. Radlkofer selbe in Folge genauerer Untersuchungen als wirklich krystallisirbar angesprochen hat, und dadurch einen weiteren Beweis für die Krystallisationsfähigkeit eiweissartiger Körper beigebracht zu haben glaubt, wobei er sich ausserdem auf die von ihm gemachte Beobachtung krystallisirter eiweissartiger Substanzen in den Zellkernen von *Lathraea squamaria* und anderer Pflanzen stützt. Doch ist zu erwähnen, dass sich Radlkofer bezüglich der Annahme wirklicher Krystallnatur des Ichthins mit de Sénarmont im Widerspruche befindet, und sich die Ansicht Radlkofer's, dass die fraglichen Gebilde eiweissartiger Natur seien, nur auf mikrochemische Reactionen stützt.

Die Dotterkügelchen bestehen hauptsächlich aus Fett und Pigment, die feinen Molekularkörnchen, nach Lehmann, aus alkaliarmem Caseïn; wahrhaft aufgelöst ist in der Dotterflüssigkeit alkaliarmes Albumin. Das, was man früher Vitellin nannte, ist gegenwärtig als ein Gemenge von Caseïn und Albumin erkannt.

Das Dotterfett scheint vorzüglich aus Palmitin und Oleïn zu bestehen; ausserdem kommt darin Cholesterin oder ein diesem sehr ähnlicher Körper, ferner, nach den Untersuchungen Gobley's, Cerebrin und Lecithin (s. d. Art.) vor. Für das Vorkommen von Glycerinphosphorsäure im Eidotter (Gobley) sind keine entscheidenden Beweise beigebracht. Die Farbstoffe des Eidotters sind noch nicht genauer untersucht, man weiss nur, dass darin ein gelbes und ein rothes Pigment vorkommt, und dass das eine oder das andere eiweisshaltig ist.

In 1000 Thln. Eidotter des Hühnereies fand Gobley: Wasser 514,90, Vitellin 157,60, Fett im Ganzen 304,70, Palmitin und Oleïn 213,00, Cholesterin 4,40, Lecithin 84,30, Cerebrin 3,00, Alkoholextract 4,00, Farbstoff 5,50, Chlorammonium 0,30, Chloralkalien und schwefelsaure Alkalien 2,80, phosphorsaure Erden 10,20, Eisenoxyd Spur. Unter den Aschenbestandtheilen überwiegen die Kaliumverbindungen und Phosphate; Chlor- und Natriumverbindungen finden sich in der Dotterasche nur in geringen Mengen. In 100 Thln. der Asche des Eigelbs von Hühnereiern fand Poleck: Kali 5,94, Natron 4,82, Kalk 15,79, Magnesia 2,36, Eisenoxyd 1,85, Phosphorsäure 68,26, Kieselerde 0,92. *G.-B.*

Eieröl. Das flüssige Fett des Eidotters oder Eigelbs, von welchem unter Eidotter die Rede war. Das in der Pharmacie unter dem Namen Eieröl (*Oleum ovorum*) hier und da angewendete Präparat wird bereitet, indem man das Gelbe aus einer gewissen Menge hart

gekochter Hühnereier herausnimmt, und bis zum Verdampfen allen Wassers erhitzt, so dass eine Probe zwischen den Fingern gepresst Oel zeigt, worauf man das Oel auspresst; auf diese Weise bereitet, hat es aber wahrscheinlich schon Veränderungen erlitten und ist nicht als solches im Ei enthalten. Es ist nun rothgelb, dickflüssig, milde, schon bei gewöhnlicher Temperatur gestehend, von einem eigenthümlichen Geruch, ohne Geschmack und wird sehr schnell ranzig, und entfärbt sich dann allmälig. Nach Planche erhält man von einem Eigelb ungefähr 3 Gramm Oel. Etwas mehr Oel soll durch Ausziehen des Eigelbs mit Aether erhalten werden (Mialhe). *G.-B.*

Eierschale, die feste Hülle der Eier derjenigen Thiere, bei welchen sich das junge Individuum ausserhalb des mütterlichen Organismus entwickelt, wie bei den Vögeln, Reptilien, Fischen, Insecten u. s. w. Dieselbe besteht im Wesentlichen meist aus kohlensauren mit etwas phosphorsauren Erden und thierischer Substanz. In der Schale des Hühnereies fand Prout 97 Proc. kohlensauren Kalk, 1 Proc. phosphorsauren Kalk und Bitterde und 2 Proc. organische Substanz. Vauquelin fand darin 89,6 Proc. kohlensauren Kalk, 5,7 Proc. phosphorsaure Erden und 4,7 Proc. organische Materie. In der Eischale von *Emys amazonica* fand L. Gmelin 26,6 Proc. in kalter Salzsäure unlöslicher, 10,7 Proc. löslicher thierischer Materie, 55,4 Proc. kohlensauren Kalk, 7,3 Proc. phosphorsauren Kalk und Spuren von Bittererde. In der Eischale von *Alligator sclerops*, die nicht ganz von der Eihaut getrennt werden konnte, fand Brummerstädt 1,36 Proc. Wasser, 5,99 Proc. organischer Substanz, 91,10 Proc. kohlensauren Kalk, 2,33 Proc. kohlensaure Magnesia, 0,54 Proc. Erdphosphate; W. Wicke in der des Strausses: 3,28 Proc. organischer Materie und 97,41 Proc. kohlensauren Kalk. Die Eischale der Nachtschmetterlinge enthält ebenfalls kohlensauren Kalk, die der Heuschrecken ausserdem auch noch phosphorsauren Kalk. Wicke[1]) hat den Farbstoff der Eierschale verschiedener Vögel untersucht; nach ihm stammt die grünliche und bläuliche wie die braunrothe Farbe aus den Farbstoffen der Galle; die Färbung der Eier findet nach ihm in der Cloake statt, ob durch Verbindung des Farbstoffs mit dem kohlensauren Kalk oder durch Einmengung ist nicht bestimmt ermittelt. *G.-B.*

Eigelb s. Eidotter.

Eigenschwere syn. Specifisches Gewicht, 1. Aufl. Bd. III, S. 472.

Einäschern, Einäscherung, *Incineratio*, heisst, eine organische Substanz bis zur Zerstörung und Verbrennung aller organischen Elemente bei Zutritt von Luft erhitzen, wo dann die feuerbeständigen Mineralbestandtheile als Asche zurückbleiben (s. Asche, die Methoden der Einäscherung, Bd. II, 1, S. 349).

Früher ward der lösliche Theil mancher Pflanzenasche in der Pharmacie benutzt, z. B. *Sal Absinthii*, *Sal Cardui-benedicti*, aber diese Mittel sind durchaus obsolet.

In der analytischen Chemie ist das Einäschern theils behufs der

---

[1]) Bericht d. Götting. Soc. d. Wissenschaft; Jahresber. v. Kopp 1859, S. 642.

Untersuchung oder Bestimmung der Quantität der Asche, beim Wägen von Niederschlägen namentlich zur Zerstörung des Filters in Anwendung. Um die Filter zu zerstören, werden sie in der Regel am besten nach möglichst vollständiger Trennung des Niederschlags in einem Platin- oder Porcellantiegel allmälig bis zur Zerstörung erhitzt, dann bei schiefstehendem Tiegel und theilweise aufgelegtem Deckel bei Luftzutritt bis zum vollkommenen Verbrennen aller organischen Theile geglüht, d. h. bis keine Kohle im Rückstande mehr bemerkbar ist. Das Filter wird oft zweckmässig für sich auf dem Deckel des Tiegels eingeäschert; oder man befestigt es an einem darum gewickelten längeren glatten Platindraht über einem reinen Porcellanteller; die kohlenfreie Asche wird in einem wie in dem anderen Falle zu dem Niederschlag gegeben und mit diesem gewogen. Unter manchen Umständen kann es zweckmässig sein, die Zerstörung der organischen Theile durch Zusatz von Salpetersäure, salpetersaurem Ammoniak, Quecksilberoxyd oder ähnlichen Substanzen zu erleichtern. Brunner [1]) erhitzt bei quantitativen Analysen das Filter mit dem Niederschlag in einer Glasröhre in einem Luftstrom bis zur vollständigen Verbrennung (vgl. auch Fresenius quantitative Analyse, 5. Aufl. 1861, S. 92). *Fe.*

Einbalsamiren, *embaumer*, nennt man das Verfahren, menschliche Leichname so zu präpariren, dass sie nicht verwesen. Das eigentliche Einbalsamiren hat den Zweck, die Leichen vollständig vor Verwesung zu schützen, sie zu mumificiren, *mumifier*, *mummify*, nicht bloss die Verwesung eine Zeit lang zu verhindern, wie das für anatomische Theater, für Versendung der Leichen und für ähnliche Zwecke zuweilen nöthig ist. Bekanntlich zeigen manche kühle und luftige Orte die Eigenthümlichkeit, dass Leichen von Menschen oder Thieren in denselben austrocknen und sich Jahrhunderte lang erhalten ohne zu verwesen (Bleikeller in Bremen u. a. m.). Das Einbalsamiren besteht nun in der Kunst, die Leichname so zu bereiten, dass sie, an irgend einem Orte aufbewahrt, wohl eintrocknen, aber nicht sich zersetzen; eine Kunst, welche den Alten schon bekannt war. Unter allen Völkern des Alterthums, deren Religionsgebräuche das Aufbewahren ihrer Todten verlangt, haben unstreitig die Aegypter es in der Kunst des Einbalsamirens am weitesten gebracht. Die zahllosen, meist gut erhaltenen, und wie es aus sinnbildlichen geschichtlicher Auslegung fähigen Anzeigen hervorgeht, oft über 3300 Jahre alten menschlichen Leichname (Mumien), welche in Aegypten gefunden werden, im Vergleich zu der sehr geringen Anzahl, und dem mangelhaften Aussehen der Leichen von anderen Völkern herrührend, beweisen dies zur Genüge. Sowohl durch die Ueberlieferungen griechischer Autoren, als durch neuere Untersuchungen ganzer Reihen von ägyptischen Mumien ist es dargethan, dass je nach dem Range und Stande des Gestorbenen ein mehr oder weniger kostbares, vollkommneres oder weniger genügendes Verfahren der Mumificirung mit dem Leichname vorgenommen wurde. Man will vornehmlich dreierlei Arten der ägyptischen Einbalsamirung unterscheiden, deren nähere Beschreibung hier zu weit führen würde [2]), welche aber wesentlich im Folgenden bestehen.

---

[1]) Aus Bern. Mittheil. Dingl. polyt. Journ. Bd. CL, S. 373; Chem. Centralbl. 1859, S. 29. — [2]) Vergl. Specielleres in Oken's Isis. Jahrg. 1819.

Die Eingeweide wurden durch eine in der linken Seite gemachte Oeffnung, oder in anderen Fällen durch den After, das Gehirn durch die Nasenlöcher herausgenommen, die Gehirn-, Brust- und Bauchhöhle wurden mit aromatischen Stoffen, Zimmet, Myrrhe und anderen Harzen, oder bei den weniger sorgfältig behandelten Mumien mit Asphalt ausgefüllt. Die Asphaltmasse durchdrang die ganze Fleischsubstanz der Leichen, indem sie wahrscheinlich heiss und geschmolzen eingegossen wurde. Nach solchen Zurüstungen wurden die Körper wohl meistens in Salzauflösungen mehrere Wochen lang gebracht, bei allen soll dies indessen nicht stattgefunden haben; auf sehr vielen Mumien findet man Auswitterungen von schwefelsaurem Natron. Eine hauptsächliche, nicht bloss der Ausschmückung sondern auch der Conservirung geltende Operation war die, dass sie sehr kunstvoll mit vielen langen Streifen von Leinwand oder Baumwollenstoff vielfach umwickelt wurden. Diese Zeuge waren mit Harz durchtränkt. Die Mumien befinden sich in hölzernen Särgen, *Sycomore*, in welche sie wahrscheinlich gelegt wurden, nachdem der Austrocknungsprocess schon ziemlich beendigt war. Die Fugen dieser Kasten sind sehr sorgfältig zugeklebt. Auch Thiere, namentlich Ibis, finden sich in Aegypten häufig mumificirt.

Die Einbalsamirungsmethoden unserer Zeit, wie sie an fürstlichen Leichnamen u. s. w. vorgenommen werden, bestehen gewöhnlich in Einspritzen einer Mischung von Weingeist, Terpentinöl und Camphor, Ausnehmen der Eingeweide, die in besonderen Urnen beigesetzt oder in Weingeist aufbewahrt werden, Einstreuen von mancherlei aromatischen Stoffen im pulverigen Zustande, z. B. Pech, Camphor, Wermuth, welchen auch Salpeter und Alaun zugesetzt werden.

Nach Bagnold[1]) bestand die Hauptmasse der Masse zum Einbalsamiren bei den Aegyptern aus einem Pflanzentheer, der in Arabien Katraan genannt wird, und den man aus einem in den heissesten Gegenden Syriens und Arabiens wachsenden Strauche erhielt. Dieser Theer, dem man wohl noch wie oben angegeben Myrrhe, Camphor u. s. w. zusetzt, dringt vollständig in die thierische Substanz, selbst in die Knochen ein, und macht sie der Fäulniss sehr gut widerstehend.

In neuerer Zeit sind dann verschiedene antiseptisch wirkende Erd- und Metallsalze zum Zwecke der Erhaltung von Leichnamen vorgeschlagen. Gagnage und Band[2]) lösen 15 Thle. Zinkoxyd oder Zinksalz (Sulfat oder Carbonat) und 5 Thle. Salpeter in 100 Thln. roher Holzessigsäure[3]); zu der so dargestellten Flüssigkeit, welche 1,23 specif. Gewicht haben soll, setzt man dann noch 1 Thl. Stärkmehl. Statt Zink kann auch schwefelsaure Thonerde oder kohlensaurer Kalk in dem rohen Holzessig gelöst werden. Der Leichnam wird nun mit dieser Lösung in gewöhnlicher Weise, am besten durch einen Einschnitt in die Carotis, ausgespritzt und dann mit Dextrinlösung überstrichen, worauf er sorgfältig in Streifen von Leinwand eingewickelt wird, die mit

---

[1]) Aus dem Athenäum in Dingl. polyt. Journ. Bd. LX, S. 408.

[2]) Brevets d'invent. T. LVII, p. 290. Um Fleisch als Nahrungsmittel zu conserviren, soll es nach dem Einweichen in reinem Essig mit einer Auflösung von Gummi überzogen und nach dem Trocknen mit einem Brei aus Gyps, Beinschwarz und Alaunlösung überzogen werden. Oder man soll das Thier mit einer concentrirten Lösung von Stärkezucker ausspritzen.

[3]) *Acide pyroligneux de première, de seconde ou de troisième destillation.* Es ist hier die rohe theerhaltende Holzessigsäure gemeint, nicht die gereinigte Säure.

einem fetten möglichst farblosen Leinölfirniss bestrichen sind. Man kann dann noch den Sarg mit einer Asphaltmasse ausgiessen und verpichen.

Später hat Gannal[1]) die Anwendung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde (2 Pfd. trockene schwefelsaure Thonerde und 1 Pfd. heisses Wasser) vorgeschlagen, und dieses Mittel ist vielfach als sehr wirksam gerühmt; man spritzt mit der angegebenen Lösung von 1,28 specif. Gewicht (32° B.) den Leichnam mit der anatomischen Spritze wie gewöhnlich aus, wozu bei dem Leichnam eines Erwachsenen etwa 3 bis 4 Liter der Lösung hinreichen. Um Insecten abzuhalten, kann man der Alaunlösung etwas Kupferchlorid ($^1/_{10}$ der Gewichtsmenge des trockenen Thonerdesalzes) oder Arsenik ($^1/_{20}$ des Salzes) zusetzen.

Auch durch Tränken mit einer Gerbstofflösung trocknen thierische Körper an warmer Luft leicht aus, ohne zu faulen; man benutzt eine wässerige (1 Thl. Gerbstoff auf 60 Thle. Wasser) 40° bis 50° C. warme Lösung oder eine weingeistige kalte Lösung, und lässt den Leichnam je nach der Grösse einige Stunden oder einige Tage darin liegen[2]).

Man kann endlich ausser den oben genannten auch andere antiseptisch wirkende Metallsalze nehmen; im hohen Grade fäulnisswidrig wirken bekanntlich Quecksilberchlorid und arsenige Säure, man hat diese Körper auch zum Einbalsamiren gebraucht, das Quecksilbersublimat in weingeistiger Lösung, den Arsenik in wässeriger Lösung; man legt die Leichen in diese Lösung oder spritzt sie damit aus.

Zuweilen handelt es sich nicht um eigentliches Einbalsamiren, sondern nur darum, die Leichname für einige Zeit zu conserviren (was man gewöhnlich nicht als Einbalsamiren bezeichnet), so namentlich um Leichname für anatomische Zwecke aufbewahren zu können. Man wendet hier Einspritzungen von Metallsalzen, Quecksilbersublimat, Arsenik oder schwefelsaure Thonerde allein oder mit Salpeter, Zinkchlorid, Chlorbarium, kreosothaltende Harzlösungen (z. B. von Kreosot und Schellak in Boraxlösung) u. dergl. an.

Bei dem Conserviren von Thierbälgen in Naturaliencabinetten kommt es mehr darauf an, sie vor Insecten als vor Fäulniss zu schützen, dies geschieht zuweilen durch Imprägniren mit Quecksilbersublimat, oder durch Einstreuen von getrocknetem und feingepulvertem Eisenvitriol, welches Mittel sich in neuerer Zeit sehr wirksam gezeigt haben soll; das gewöhnlichste Mittel ist das Ausstreichen der Bälge mit sogenannter Arsenikseife, einem Gemenge von Arsenik mit Seife und Pottasche oder Soda. *(By.) Fe.*

Einbrennen nennt man ganz verschiedene technische Operationen; namentlich braucht man es von dem durch ein zweites Erhitzen bewirktem Anschmelzen von Farben, Schriften, Verzierungen u. dergl. auf Glas, Porcellan u. s. w. (s. d. Art.). Einbrennen von Wein- oder Bierfässern heisst das Verbrennen von Schwefel in denselben, das „Schwefeln“. Einbrennen von Eisenblechen heisst das Einsetzen der reinen Eisenbleche in die Gefässe mit Zinn.

---

[1]) Gannal schlägt vor, um Fleisch als Nahrungsmittel zu conserviren, auch Thonerde anzuwenden, und zwar als Chloraluminium; mit einer Lösung desselben von 1,07 specif. Gewicht soll das frisch getödtete Thier ausgespritzt werden; eine Lösung von 1 bis 2 Kilogrm. Chloraluminium in 9 bis 12 Liter Wasser reicht zum Einspritzen eines ganzen Ochsen aus.

[2]) Archiv d. Pharm. Bd. CXXX, S. 341; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 400.

Eindampfen, Eindicken, Eindunsten, Einengen, Einkochen, sind im Wesentlichen gleichbedeutende Ausdrücke für das durch Verdampfen der Lösungsmittel bewirkte Concentriren der Lösungen nichtflüchtiger Stoffe (s. Abdampfen).

Eingesprengt nennt man Mineralkörper, wenn sie in anderen Mineralmassen eingewachsen etwa höchstens die Grösse einer Haselnuss erreichen, im Gegensatz zu dem derben Vorkommen. Eingesprengte Mineralkörper können krystallisirt, krystallinisch oder unkrystallinisch sein und man unterscheidet abstufend nur noch das grob, klein und fein Eingesprengte. *K.*

Einkorn s. unter Triticum.

Einmachen s. unter Conserviren.

Einmaischen, Maischen, s. unter Bier Bd. II, 1, S. 1041 und unter Spiritusfabrication Bd. VIII, S. 122, heisst die Operation des Mischens von Malz mit warmem Wasser, zum Theil mit Zusatz von Stärkmehl haltenden Substanzen, behufs der Umwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker.

Einpöckeln s. unter Conserviren.

Einquellen s. unter Malz 1. Aufl. Bd. V, S. 76.

Einsalzen s. unter Conserviren.

Einsaugen, syn. Absorbiren, s. Absorption Bd. I, S. 19.

Einsumpfen heisst in der Gerberei das Einlegen der rohen Häute in Kisten oder „Sümpfe", um sie aufzuweichen.

Einteigen heisst in der Bäckerei das Anrühren von Mehl mit Wasser zu einem Teig, in der Brauerei und Branntweinfabrication das Anrühren des geschroteten Malzes mit Wasser zu einem Teig.

Eintrocknen heisst das Abdampfen einer Lösung zur Trockne.

Einweichen, das Zusammenbringen eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit um ihn weich zu machen, entweder um ihn leichter bearbeiten zu können (Einweichen von Häuten, Schwamm u. dergl. in Wasser), oder um die löslichen Theile leichter ausziehen zu können (Einweichen von Holz, von Rinden, Blumen u. dergl.); handelt es sich darum, die löslichen Substanzen zu gewinnen, so heisst die Operation oft das Maceriren.

Eis s. unter Wasser.

Eisapfel. Eine Varietät des *Pyrus malus* L., enthält, nach Lampadius[1]) die gewöhnlichen Bestandtheile der Aepfel und lässt sich auch zur Darstellung von Branntwein oder Essig benutzen.

Eiscalorimeter s. unter Calorimeter Bd. II, 2, S. 685.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI, S. 285.

Eisen, Reines metallisches Eisen, *Ferrum*, *Fer*, *Iron*. Ein metallisches Element, Zeichen Fe, Atomgewicht 28,0 (in neuester Zeit auch zu 56,0 s. unter Eisenoxyd). Das Eisen ist in technischer Beziehung unter allen Metallen unstreitig wegen seiner vielfachen Benutzung zu Maschinen, Instrumenten u. s. w. wohl als das wichtigste zu bezeichnen (s. weiter unter Eisen, kohlenstoffhaltendes). Es findet sich metallisch als Gediegen-Eisen, namentlich im Meteoreisen, aber auch, was früher bezweifelt ward, im terrestrischen Eisen, so namentlich in einer Ader im Chloritschiefer bei Canaan (Nord-Amerika), es findet sich im Platin führenden Goldsand am Ural, in Ungarn; einzelne Stücke von metallischem Eisen sind in Thüringen, Böhmen, in Liberia (Afrika) und an anderen Orten gefunden; nach Andrews findet das Metall sich auch im Basalte. Sehr allgemein verbreitet findet das Eisen sich in Verbindungen (s. Eisenerze); die meisten Mineralien enthalten, wenn auch nur Spuren, Eisenverbindungen als Beimengung, oft als färbende Bestandtheile (Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat); auch im Meerwasser wie in den meisten Quellwassern finden sich wenigstens geringe Spuren Eisen, sowie überall in der Ackerkrume; auch in den Aschen der Pflanzen und Thierstoffe fehlt Eisenoxyd jedenfalls nur selten, besonders reich daran ist das Blut (in 10000 Thln. Blut etwa 7 Thle. Eisen) und daher die Blutasche (5,5 bis 8,5 Proc. Eisen). Man kann daher das Eisen wohl das am allgemeinsten verbreitete Metall nennen.

Das metallische Eisen wird leicht aus seinen Sauerstoffverbindungen durch Reduction abgeschieden, im Grossen aber nicht als reines Eisen, sondern als Kohlenstoffeisen erhalten (s. Eisen, kohlenstoffhaltendes). In den meisten Fällen kann Schmiedeeisen, besonders Claviersaitendraht, als reines Eisen angesehen werden (es enthält etwa 0,003 fremde Theile). Das chemisch reine Eisen kann im geschmolzenen Zustande, sowie als Schwamm oder als Pulver erhalten werden. Wird feinzerschnittener Draht mit $^1/_4$ seines Gewichts reinem Eisenoxyd gemengt unter einer Decke von metallfreiem Glase in einen verkitteten Tiegel bei der stärksten Weissglühhitze geschmolzen, so erhält man geschmolzenes reines Eisen, indem der Kohlenstoff und die anderen fremden Bestandtheile des Eisens durch den Sauerstoff des Eisenoxyds oxydirt, durch Zusammenschmelzen in die Schlacke geführt und so entfernt werden.

Der so erhaltene Eisenregulus hat eine fast silberweisse Farbe, einen schuppigen oder muschligen zuweilen krystallinischen Bruch, er ist sehr politurfähig, doch weicher als Stabeisen und hat eine geringere Festigkeit, ist aber hämmerbarer als dieses und sehr zähe; sein specif. Gewicht = 7,8439, durch Auswalzen zu Blech und Ausziehen zu Draht fällt das specif. Gewicht auf 7,6 und 7,5; Berzelius nimmt als Ursache dieser auffallenden Erscheinung an, dass entweder eine Repulsion zwischen Wasser und der Oberfläche des Eisens stattfinde, die mit der Oberfläche des Eisens zunehmen muss, oder es findet beim Auswalzen des Eisens eine Veränderung der Molekularstructur statt, die eine Ausdehnung des Metalls zur Folge hat.

Dieses Eisen ist erst bei heftiger Weissglühhitze schmelzbar; nach Schafhäutl nur in dem Maasse, als es in dem permeabeln Tiegel etwas Kohlenstoff aus den Feuergasen aufnahm; nach ihm ist ganz reines Eisen noch strengflüssiger, und unschmelzbar im Ofenfeuer. Ganz reines ungeschmolzenes Eisen lässt sich am leichtesten durch Reduc-

tion mittelst Wasserstoff erhalten. Wird Eisenchlorür im Wasserstoff erhitzt, so bleibt reines Eisen in glänzenden Blättchen zuweilen in Form von Octaëdern zurück (Péligot).

Die Oxyde des Eisens, wie manche ihrer Salze, z. B. kohlensaures und oxalsaures Salz, hinterlassen beim Erhitzen in Wasserstoff reines Eisen, die Reduction erfolgt hier schon unter der Glühhitze; das so erhaltene Eisen ist ein lockeres schwarzes pyrophorisches Pulver; bei Glühhitze reducirt, ist es dichter und bildet ein schwarzes Pulver oder eine grauweisse Masse oder glänzende Blättchen. Das so erhaltene pulverförmige Eisen dient statt des gepulverten Eisens (s. S. 579). Wird das Eisenoxyd in Kohlenoxydgas bei nicht zu starker Glühhitze reducirt, so bleibt das Eisen als eine graue schwammige Masse zurück (Eisenschwamm von Chénot s. bei Stabeisen unter Eisen, kohlenstoffhaltendes).

Das Eisen wird aus den Oxydulsalzen auch auf nassem Wege, aus erhitzten Lösungen durch Zink beim Schütteln reducirt, sowie aus trockenem Eisenchlorür durch Zinkdampf und Kohle, wobei es krystallinisch erhalten wird (s. S. 601) (Poumarède[1]). Durch Elektrolyse von reinem Eisenchlorür mittelst eines starken galvanischen Stromes schied sich am negativen Pol reines Eisen als eine schwammartige Masse ab, die so weich und schweissbar war, dass sie mit dem Fingernagel sich zu einer Platte zusammendrücken liess (Krämer[2]).

Das aus Mischungen von Eisenoxydulsalzen und Salmiak durch den galvanischen Strom gefällte (stickstoffhaltende?) Eisen scheidet sich auf Kupfer (zum Verstählen desselben niedergeschlagen) als spiegelblanker fest haftender Ueberzug ab, der, wenn er zu dick wird, sich ablöst. Er stellt dann einen silberglänzenden Spiegel dar, der hart wie Stahl ist, vom Messer nicht geritzt wird, spröde ist und sich leicht pulvern lässt; dieses Metall enthält (aus dem Verlust berechnet) 1,5 Proc. Stickstoff (Krämer). Benutzt man einen sehr kleinen Pol z. B. ein Drahtstück, so entwickelt sich Wasserstoff, und der hier sich bildende Niederschlag ist porös und schwammig; Meidinger[3]) hält ihn für ein Eisen-Ammonium, das aber höchstens 1,5 Proc. Ammonium enthalten soll. Eine weitere Untersuchung hat das zu bestätigen.

Das Verhalten des reinen Eisens gegen Wärme und Elektricität ist kaum bekannt, da hier nur das Verhalten des kohlenstoffhaltenden Eisens untersucht ist; es wird leicht vom Magnet gezogen, und wird schnell selbst magnetisch, verliert den Magnetismus aber auch wieder sehr rasch. Nach Fuchs[4]) krystallisirt das reine Eisen wahrscheinlich in Formen des regulären Systems, auch bei einem Gehalt von wenig Kohlenstoff bildet es hierher gehörende Krystalle (geschmeidiges Stabeisen); unter Umständen nimmt es nach seiner Ansicht rhomboëdrische Form an und ist dann spröde (namentlich im Roheisen).

Das Eisen oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Sauerstoff; bis zum Glühen erhitzt verbrennt es, wenn es in reinen Sauerstoff oder in atmosphärische Luft gebracht wird, mit glänzendem Licht aber ohne Flamme zum Theil zu Eisenoxydul, zum Theil zu Oxyd; soll das Eisen hier fortbrennen, so darf seine Masse nicht zu gross und

---

[1]) Compt. rend. T. XXIX, p. 518; Pharm. Centralbl. 1850. S. 24. — [2]) Chem. Centralbl. 1861, S. 273; Archiv d. Pharm. [2.] Bd. CV, S. 284. — [3]) Neues Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XVI, S. 295; Chem. Centralbl. 1862, S. 78. — [4]) Abhandl. d. Bayr. Akad. Bd. VII, Abthl. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 257.

es muss hinreichend vertheilt sein, damit dem brennenden Punkte nicht zu viel Wärme entzogen wird; eine nicht zu dicke Uhrfeder brennt in reinem Sauerstoff fort, nicht in atmosphärischer Luft; ausserordentlich dünne Drehspäne brennen am Licht entzündet in der Luft fort, ebenso verhält sich das bartartig an den Magnetpolen hängende Eisenpulver, während es dicht aufeinander liegend nicht fortbrennt (Magnus).

Die beim Auswalzen oder Aushämmern von hellglühenden Eisenmassen sich ablösenden feineren Theile verbrennen an der Luft unter Funkensprühen mit glänzender Lichtentwickelung (besonders schön ist die Erscheinung z. B. beim Abschneiden von Eisenbahnschienen mit Circularsägen); ein weiss glühender Eisenstab verbrennt auch im Windstrom des Gebläses oder bei sehr raschem Umherwirbeln in der Luft.

An feuchter Luft oxydirt das Eisen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, es „rostet" und bildet Eisenoxydhydrat oder „Eisenrost"; nach v. Bonsdorf nur dann, wenn flüssiges Wasser sich darauf niederschlägt. Die Gegenwart von höchst geringen Mengen Säuredämpfen in der Luft (Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, auch wohl Kohlensäure) befördert das Rosten, vielleicht indem sich zuerst basisches Salz bildet, welches dann durch den Gehalt an Säure prädisponirend auf das Rosten wirkt, so dass durch sehr wenig Säure allmälig viel Rost entstehen kann. Ebenso befördern viele Salze bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Rosten an der Luft, so namentlich Chloride, z. B. Kochsalz, dann Ammoniaksalze, besonders Salmiak, alle sauren Salze und Urin. In neuerer Zeit ist wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass ein Oelanstrich mit Minium [1]), wie man ihn bei eisernen Maschinentheilen, bei eisernen Schiffen u. s. w. als Schutz gegen Rost anwendet, anstatt das Rosten zu verhindern, es direct befördert, wenigstens bei Gegenwart von Wasser, weil hier die Mennige selbst dem Eisen Sauerstoff abgiebt, und dabei nach Jouvin [2]) zum Theil sogar zu Metall reducirt wird. Statt der eigentlichen Mennige von Blei wird daher in neuerer Zeit ein sogenanntes Eisen-Minium [3]), wesentlich Eisenoxyd, zum Anstreichen von Eisen benutzt; nach Kuhlmann muss aber auch dieser Anstrich weniger geeignet sein als Eisenoxyduloxyd. Hat sich nämlich einmal Eisenrost gebildet, so frisst dieser leicht fort, nach Kuhlmann, indem das schon gebildete Oxyd dem Metall einen Theil seines Sauerstoffs abgiebt und diesen wieder aus der Luft aufnimmt, das Eisenoxyd vermittelt also die Verbindung des atmosphärischen Sauerstoffs mit dem Eisen, wie das Stickoxyd dessen Uebergang an die schweflige Säure vermittelt (Schwefelsäurefabrikation). Da das Rosten den Zusammenhang und die Festigkeit des Metalls zerstört, so hat man mannigfache Mittel gegen das Rosten in Anwendung gebracht; wo es angeht, bewahrt man das Eisen in abgeschlossener Luft auf, die frei von Wasser und Säure ist, man bringt gebrannten Kalk und geschmolzenes Chlorcalcium in solche Räume, oder man überzieht das Eisen mit einem passenden Ueberzug, einem Firniss (Copalfirniss, Asphaltfirniss u. a. m.), oder reibt es mit Fett oder Oel ein, das natürlich nicht ranzig sein darf, zweckmässig soll graue Quecksilbersalbe oder Seife sein, Vogel [4]) nimmt eine kalt bereitete Auflösung von Wachs in etwas Benzol; Gusseisen wird oft durch Anstreichen mit heissem Steinkohlentheer und nach-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 153. — [2]) Compt. rend. T. LII, p. 529, 980. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 316. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 136.

herigem Erhitzen bis nahe zum Verkohlen des Theers mit einem schützenden glänzenden schwarzen Ueberzug versehen. Nach Payen soll Eisen unter kalk- oder kalihaltendem Wasser nicht rosten, indem es in Berührung damit elektronegativ wird (nach Payen ist die Bindung der atmosphärischen Kohlensäure hier nicht die Ursache); es scheint hier die Concentration von Einfluss zu sein, da die alkalische Flüssigkeit nicht immer das Rosten hindert. Durch Berührung mit Zink wird das Eisen vor dem Rosten geschützt (verzinktes oder galvanisirtes Eisen, *fer galvanisé*), selbst wenn das Zink das Eisen nur an einzelnen Stellen berührt; so schützt man die schmiedeeisernen Pfannen zum Eindampfen der Salzsoole vor dem schnellen Zerstören durch Rosten, indem man in die Ecken Zink bringt, welches in Berührung mit Eisen sich natürlich schneller löst als für sich. Nach Mallet [1]) schützt auch Messing, welches weniger als 31 Proc. Kupfer enthält, das Eisen vor dem Rosten; am wirksamsten zeigte sich ein Messing aus 75 Proc. Zink auf 25 Proc. Kupfer, welches dabei zugleich am wenigsten gelöst wird. Kupferreichere Legirungen befördern das Rosten. Wird metallisches Eisen als positiver Pol eines galvanischen Elements in eine Lösung von Eisenoxydul- und Ammoniaksalz gebracht, so scheidet sich eine fest haftende Schicht von Eisenoxyd ab, die sich an der Luft kaum verändert; benutzt man dies Metall dann als positive Eelektrode zur Wasserzersetzung, so ist dadurch der Ueberzug an der Luft ganz unveränderlich geworden (Becquerel [2]). Nach Thirault [3]) schützt ein Ueberzug von Eisenoxydoxydul das Eisen am wirksamsten gegen das Rosten, weil dieser Ueberzug nicht mehr Sauerstoff aufnimmt, aber auch keinen an das metallische Eisen abgiebt. Thirault lässt durch wiederholtes Bestreichen mit Salzlösung oder verdünnter Säure zuerst auf der Oberfläche eine dünne Schicht Eisenrost sich bilden und taucht die Stücke dann in Wasser von 80° bis 100°C., wo sich ein dünner Ueberzug von schwarzem Eisenoxyduloxyd bildet, der nun mit etwas Schwefelkalium bestrichen, und zuletzt mit Oél eingerieben wird.

Unter einer höheren Wasserschicht bei beschränktem Luftzutritt oxydirt sich das Eisen zu Oxydoxydulhydrat (Lemery's Eisenmohr s. unter Eisenoxydoxydulhydrat).

Rothglühendes Eisen zersetzt den Wasserdampf und bildet Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff, während umgekehrt das Oxyduloxyd wie das Oxyd in einer Wasserstoffgasatmosphäre zu Eisen reducirt wird unter Rückbildung von Metall und Wasser. Eisen in Berührung mit Wasser und organischen Substanzen rostet und verhindert so die Bildung übelriechender faulender Producte; das Wasser verliert hierbei allmälig den Gehalt an organischer Substanz, wahrscheinlich indem der sich bildende Eisenrost eine Oxydation und Abscheidung der organischen Materie bewirkt (s. unter Eisenoxydhydrat). Medloch [4]) benutzt dieses Verhalten des Eisens, um die organische Substanz aus Wasser abzuscheiden.

Bei Gegenwart von wässeriger Säure zersetzt das Eisen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von

[1]) Repert. de chim. appl. T. IX, p. 81; Polyt. Centralbl. 1861, S. 283. — [2]) Compt. rend. T. LII, p. 1053; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 438. — [3]) Compt. rend. T. LII, p. 1169; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLV. S. 431; Bd. CLXII, S. 46; Polyt. Centralbl. 1860, S. 1000; Elsner's Chem.-techn. Mittheil. 1859 bis 60, S. 37. — [4]) Repert. of Pat. Inv. Vol. 1857, p. 313; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 223.

Wasserstoffgas; so wirken Schwefelsäure, schweflige Säure und andere und selbst Kohlensäure; es bildet sich hier Oxydulsalz; feinvertheiltes Eisen in hinreichend Wasser vertheilt, löst sich auch beim Einleiten von Kohlensäure. Verdünnte Salpetersäure, selbst solche von 1,3 bis 1,35 specif. Gewicht, löst das Eisen zu Oxydulsalz, bei Anwendung von überschüssiger Säure und Wärme bildet sich Oxydsalz. Das Eisen geht nun zuweilen ohne merkbare äussere Veränderung in einen Zustand über, in welchem es sich nicht mehr in Salpetersäure löst, es wird passiv. Nach Schönbein wird Eisendraht (eine Stricknadel) passiv, wenn man ihn ein oder zwei Mal in concentrirte Salpetersäure taucht und dann mit Wasser abwäscht. Oder man erhitzt das eine Ende des Drahts einige Secunden in einer Flamme zur oberflächlichen Oxydation, lässt ihn dann erkalten, und taucht ihn mit dem oxydirten Ende zuerst allmälig in die Salpetersäure. Oder man stellt zuerst einen Platindraht oder einen passiven Eisendraht in die Salpetersäure und bringt dann den nicht passiven Draht in die Säure, so aber, dass er sich mit dem schon in der Säure befindlichen Draht zuerst in Berührung findet, worauf man diesen entfernen kann. Bringt man einen Eisendraht als positiven Pol eines galvanischen Elements in verdünnte Säure, nachdem vorher schon der negative Pol eingetaucht ist, so entwickelt sich jetzt am Eisendraht Sauerstoffgas, ohne sich damit zu verbinden. Sowie in Salpetersäure kann das Eisen auch in Wasserstoffhyperoxyd, Jodsäure, Chlorsäure und Chromsäure passiv werden.

Nach Saint-Edme[1]) wird ein Stahldraht in Salpetersäure von 1,34 specif. Gewicht getaucht schnell passiv, nachdem sich zuerst kurze Zeit eine Reaction zeigte; ein Draht von weichem Eisen löst sich dagegen vollständig auf. Wird ein Stahldraht und der Eisendraht jeder für sich zur Hälfte in die Säure getaucht, so löst letzterer sich gleichmässig auf; berührt man die ausserhalb oder innerhalb der Säure stehenden Theile beider Drähte mit einander, so wird jetzt auch das weiche Eisen sogleich passiv.

Nach Wöhler[2]) ist das Meteoreisen häufig passiv; bei dem Meteoreisen von Braunau fand er, dass, nachdem es auf der Oberfläche activ geworden und verkupfert war, es nach dem Abfeilen des Kupfers wieder sich passiv verhielt. Das passive Eisen verhält sich indifferent gegen Salpetersäure von 1,3 bis 1,4, specif. Gewicht, es fällt aus Kupfervitriollösung nicht Kupfer, und verhält sich gegen Kupfermetall negativ, während actives Eisen sich gegen dieses positiv zeigt.

Das passive Eisen verliert diesen Zustand durch Abwischen und Abreiben, zuweilen schon durch Abspülen der Oberfläche, sowie durch Berühren mit Zink oder activem Eisen im Moment, wo diese Metalle sich in Säure lösen. Stahl behält die Passivität aber viel fester als weiches Eisen.

Die Ursache der Passivität des Eisens ist, nach Schönbein, eine galvanische, das Eisen ist durch Berührung mit Salpetersäure elektronegativ geworden. Nach Faraday, Beetz[3]) u. A. wird das Eisen passiv, indem es sich mit einer dünnen schützenden Oxydhaut überzieht, wodurch es seine Leitungsfähigkeit verliert, und auch der directen Einwirkung der Salpetersäure entzogen wird. Es lässt sich jedoch gegen diese Annahme einer solchen schützenden Oxydschicht bei dem

---

[1]) Compt. rend. T. LII, p. 930. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 248. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXVII, S. 186; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 284.

passiven Eisen mancher begründete Einwurf erheben, und man muss zugeben, dass sie die Erscheinung durchaus nicht vollständig erklärt.

Salpetersaure Salze oxydiren beim Schmelzen das Eisen zu Oxyd, zuweilen zu Eisensäure (s. d. Art.); chlorsaure Salze verwandeln es in Oxyd. Glühendes Eisen zersetzt Ammoniakgas unter Entwickelung von Wasserstoff und unter Bildung von Stickstoff und auch Stickstoffeisen (s. Bd. VIII, S. 298).

Eisen verbindet sich beim Erhitzen sowie bei Einwirkung von Wasser mit Schwefel, das reine Eisen leichter als kohlenstoffhaltendes; Schwefel lässt sich daher in gusseisernen Gefässen erhitzen und destilliren, aber nicht in schmiedeeisernen. Eisen verbindet sich in der Wärme leicht mit Chlor, Brom, Jod, und zersetzt sogleich die Wasserstoffverbindungen der Halogene.

Das Eisen verbindet sich bei Glühhitze leicht mit Kohlenstoff, und es zersetzt gasförmige Kohlenstoffverbindungen, namentlich Kohlenwasserstoffgas; es ist daher nur bei vollständigem Ausschluss von Kohlenstoff möglich, kohlenstofffreies Eisen darzustellen; der Kohlenstoff bildet mit dem Eisen Carburete, die einen wesentlichen Bestandtheil des gewöhnlichen Eisens (s. Eisen, kohlenstoffhaltendes, Gewinnung) ausmachen. Kohlenstoffhaltendes Eisen wird in Wasserstoff geglüht krystallinisch und spröde. Das Eisen verbindet sich ferner leicht mit Silicum (vielleicht auch mit Bor), mit Aluminium, mit manchen Metallen, wie Mangan, Kalium, Calcium, welche Metalle sich wohl meistens im Roheisen finden.

Das reine Eisen findet eigentlich keine Verwendung, als nur im *Ferrum reductum* (s. Eisen, gepulvertes). *Fe.*

Eisen, Erkennung und Bestimmung. Eisenverbindungen kommen sehr häufig in der Natur vor, und finden sich in der Asche von Pflanzen- und Thiersubstanzen (oft selbst in nicht unbedeutender Menge z. B. in der Blutasche), wie in Mineralsubstanzen, oft tritt es hier als färbender Substandtheil auf, selten fehlen wenigstens geringe Spuren Eisen.

Die Eisenverbindungen sind zum Theil in Wasser, die meisten in Säuren löslich, manche werden erst durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure gelöst. So namentlich viele Eisenoxyde, natürliches wie künstliches geglühtes Eisenoxyd. Häufig lassen sich Eisenerze, sowie dichtes Eisenoxyd schneller lösen bei Zusatz von etwas Zinnchlorür oder Zink. Manche Eisenerze lassen sich nur durch Schmelzen mit kohlensauren, einzelne mit sauren schwefelsauren Alkalien aufschliessen.

In neutralen oder sauren Lösungen ist das Eisen als Eisenoxydul oder als Eisenoxyd enthalten, oder in diesen correspondirenden Verbindungen als Chlorür und Chlorid u. s. w.; die Gegenwart von Eisenoxyduloxyd oder Eisensäure kommt wegen des seltenern Vorkommens und der leichten Umwandelung in Oxydul- oder Oxydsalz weniger in Betracht.

Die wasserhaltenden Eisenoxydulsalze charakterisirt ihre bläuliche und bläulichgrüne Farbe, die Veränderlichkeit der durch reine und kohlensaure Alkalien erhaltenen zuerst weissen Niederschläge, welche sich an der Luft schnell grünlich, zuletzt braun färben, so wie die Umwandelung des weissen phosphorsauren Salzes in blaues Oxyduloxydsalz.

Die Oxydulsalze unterscheiden sich von den Oxydsalzen dadurch,

dass sie bei Abschluss von Luft durch Ferrocyankalium weisslich, durch Ferridcyankalium dunkelblau gefällt und von Galläpfeltinctur nicht verändert werden; die saure Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, sie reagirt nicht auf Rhodankalium; die sauren Lösungen werden nicht durch die kohlensauren Erdalkalien gefällt; neutrale Lösungen der Oxydulsalze werden dagegen von kohlensaurem Kalk oder Baryt, leichter noch von basisch-kohlensaurer Magnesia schon in der Kälte grösstentheils gefällt, besonders aus verdünnten Lösungen; weniger leicht bei Gegenwart von Chlorcalcium; freie Kohlensäure verhindert die Fällung (Bauck[1]).

Aus den Eisenoxydsalzen, deren Lösungen zum Theil farblos, meistens gelb gefärbt sind, wird durch Hydrate und Carbonate der eigentlichen Alkalien und der Erdalkalien gelbes Eisenoxydhydrat gefällt, welches sich im Ueberschuss der Fällungsmittel in der Regel nicht löst. Zur Unterscheidung von dem Oxydulsalze dient das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff (Abscheidung von Schwefel), gegen Ferrocyankalium (blaue Fällung von Berlinerblau), gegen Ferridcyankalium (braune Färbung selbst in ziemlich concentrirter Flüssigkeit), gegen Rhodankalium (rothe Färbung), gegen Galläpfeltinctur (blauschwarze Fällung oder Färbung).

Hiernach sind die Eisenverbindungen in Lösung leicht zu erkennen, so wie es auch keine Schwierigkeit hat, die beiden Oxydationsstufen zu unterscheiden. Zur Erkennung von Eisenoxydul- neben Eisenoxydsalzen dient namentlich das Verhalten gegen Ferro- und Ferridcyankalium, welche beiden Reagentien dann blaue Niederschläge hervorbringen, so wie das Verhalten von kohlensauren Erdalkalien, welche aus sauren Lösungen das Oxydsalz fällen, das Oxydul aber gelöst zuzücklassen. Vor dem Löthrohr erkennt man das Eisenoxydul in Mineralien, wenn man eine mit wenig Kupferoxyd blassblau gefärbte Boraxperle am Platindraht mit der Erzprobe ganz kurze Zeit im Reductionsfeuer erhitzt; Eisenoxydul bildet durch Reduction sogleich rothe Flecken von Kupferoxydul. Es darf hier nicht zu lange erhitzt werden, weil sonst schnell auch Eisenoxyd reducirt wird, wonach dann die gleiche Reaction eintreten würde. Erhitzt man zur Controle eine neue Kupfer-Boraxperle mit etwas Erzpulver einen Moment im Oxydationsfeuer, so macht Eisenoxyd die Perle blassgrün, Eisenoxydul macht aber auch hier rothe Flecken (Chapmann).

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens wird es als Eisenoxyd abgeschieden und gewogen; zu dem Ende können Verbindungen des Eisens mit leicht flüchtigen oder verbrennlichen Säuren direct, zuletzt bei Zutritt der Luft geglüht werden, wobei die Oxydul- wie die Oxydsalze reines Oxyd hinterlassen. Enthält die Eisenlösung nichtflüchtige Säuren oder unverbrennliche Substanzen, so wird das Eisenoxyd aus der Lösung durch etwas überschüssiges Ammoniak gefällt, nach dem Auswaschen getrocknet, zuerst vorsichtig erhitzt, dann bei Zutritt der Luft geglüht und gewogen; es bleibt reines Eisenoxyd. Wird statt mit Ammoniak das Eisen mit Kali gefällt, so enthält der Niederschlag diese Base, und er muss dann wieder in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt werden. Gewisse organische Substanzen, wie Zucker, Weinsäure u. a. verhindern das Fällen von Eisenoxyd durch Alkalien; diese Körper

---

[1]) Inaugural-Dissertation. Göttingen 1860, S. 52; Jahresber. 1860, S. 654.

müssen daher zuerst durch Glühen zerstört werden, oder das Eisen muss als Schwefeleisen gefällt werden (s. unten). Enthält die Lösung das Eisen als Oxydul, so wird dasselbe zuerst mit Salzsäure versetzt und in Oxydsalz verwandelt, entweder durch Erhitzen mit Salpetersäure, oder durch Zusatz von Chlorgas, Chlorwasser oder etwas chlorsaurem Kali.

Zuweilen ist das Eisen zur Trennung von anderen Körpern als Eisensulfuret abzuscheiden. Es ist hier gleichgültig, ob das Eisen als Oxydul- oder als Oxydsalz vorhanden ist. Die Lösung wird, wenn sie sauer ist, nach Neutralisation mit Ammoniak in einem Becherglase mit Schwefelammonium in schwachem Ueberschuss versetzt; man lässt den Niederschlag absetzen und filtrirt alsdann. Enthält die Lösung weinsaures Eisenoxyd-Alkali mit viel überschüssigem Alkali, so muss das letztere zuerst fast vollständig neutralisirt werden, ehe mit Schwefelammonium gefällt wird, weil sonst die Fällung des Eisens sehr unvollständig erfolgt (Blumenau). Erscheint die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach dem Absetzen grünlich, was von einer geringen Menge fein vertheiltem Schwefeleisen herrührt, so lässt man das Becherglas mit einer Glasglocke bedeckt an einem mässig warmen Ort so lange stehen, bis die Flüssigkeit farblos oder gelblich geworden ist, und filtrirt dann. Das Schwefeleisen muss möglichst bei Luftabschluss rasch abfiltrirt und ohne Unterbrechung mit etwas Schwefelammonium versetztem Wasser ausgewaschen werden; bei nicht sorgfältiger Arbeit oxydirt sich etwas Schwefeleisen und löst sich zum Theil als Eisenoxydulsulfat. Nach Fresenius[1]) wird das Eisen als Schwefeleisen bei Gegenwart von Salmiak rascher und vollständiger gefällt. Das reine Schwefeleisen wird noch feucht in einem Becherglase mit verdünnter Salzsäure übergossen (nicht mit Salpetersäure oder Königswasser, weil sonst aus dem Papiere organische Substanz in die Lösung kommt, welche die Fällung von Eisen unvollständig macht). Nach erfolgter Lösung wird filtrirt, das Filtrat mit Salpetersäure oder Chlor oxydirt und dann mittelst Ammoniak als Oxydhydrat gefällt. Sehr geringe Mengen Schwefeleisen kann man auch direct durch Glühen bei Zutritt der Luft in reines Eisenoxyd verwandeln. Das Schwefeleisen kann auch durch starkes Glühen mit Schwefel in einer Wasserstoff-Atmosphäre als Schwefeleisen, FeS, bestimmt und gewogen werden (Rose[2]).

Eine indirecte Bestimmungsmethode, von Fuchs[3]) angegeben, beruht darauf, dass metallisches Kupfer sich in Salzsäure bei Abschluss der Luft nicht löst; mit Eisenchlorid gekocht aber unter Bildung von Eisenchlorür und Kupferchlorür sich löst ($Fe_2 Cl_3 + 2\,Cu = 2\,Fe Cl + Cu_2 Cl$.). Man siedet die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung von Eisenchlorid mit Wasser verdünnt in einem Kolben, bringt blankes nicht zu dünnes Kupferblech (auf 2 bis 3 Grm. Eisenoxyd 15 bis 20 Grm. Kupfer) in die Flüssigkeit, so aber dass es vollständig untergetaucht ist, verschliesst den Kolben mit einem durchbohrten Kork, der eine feine Glasröhre oder ein Kautschukventil enthält, und siedet so lange bis die Farbe der Lösung bläulich grün oder farblos geworden ist und sich nicht mehr verändert; man lässt den Kolben festverschlossen erkalten, giesst die Flüssigkeit von dem ungelösten Kupferblech ab, wäscht dieses durch wiederholtes Auffüllen mit heissem Was-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXII, S. 268. — [2]) Ebend. Bd. LXXXIV, S. 24; Pogg. Annal. Bd. CX, S. 120. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII, S. 160.

ser und Decantiren ab, trocknet es dann auf Fliesspapier, und zuletzt in der Wärme, ohne es zu reiben, und wägt es; aus dem Gewichtsverlust berechnet sich die Menge des Eisenoxyds durch Multipliciren desselben mit 1,252 $\left(\frac{80}{63,5}\right.$, da 2 Atom Cu oder 63,5 Grm. = 1 Atom Eisenoxyd oder $\left.80\right)$. Bei dieser Methode ist es wesentlich, dass die Luft abgehalten, dass alles Eisenchlorid vollständig zu Chlorür reducirt und das Kupfer nicht abgerieben werde. Nach Löwe[1]) und König[2]), welche mittelst der Kupferprobe sehr gute Resultate erhielten, ist es dazu wesentlich, reines galvanoplastisches Kupferblech, an einem Platindrahte befestigt, anzuwenden, das Sieden bis zur Beendigung der Operation nicht zu unterbrechen, damit keine Luft zur Probe treten kann, und das Sieden fortzusetzen, bis die Flüssigkeit farblos ist, wenn nicht Unreinigkeiten eine Färbung bedingen.

Brand[3]) und Ebermayer[4]) erhielten, wohl durch Vernachlässigung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, sehr ungenaue Resultate. Vogel und Reischauer[5]) behaupten im Gegensatz zur gewöhnlichen Annahme, dass Kupfer sich unter Wasserstoffentwickelung in 25procentiger Salzsäure, und selbst noch in 10procentiger Säure auch bei Abwesenheit von Eisenchlorid löse; die Versuche von Löwe und König zeigen aber bestimmt, dass das Kupfer nach vollständiger Reduction des Chlorids sich längere Zeit mit der Flüssigkeit kochen lasse, ohne an Gewicht abzunehmen. Soll Eisenoxydulsalz oder Chlorür in der angegebenen Weise mit Kupfer bestimmt werden, so wird es zuerst durch Zusatz von Chlorwasser oder chlorsaurem Kali (nicht von Salpetersäure) oxydirt, und dann die Lösung bis zur Entfernung alles freien Chlors gekocht, ehe das Kupferblech in die Flüssigkeit gebracht wird.

Von den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metallen, Silber, Gold, Arsen und anderen, lässt sich das Eisen leicht durch dieses Reagens trennen; das als Oxyd oder Chlorid vorhandene Eisen wird dadurch zugleich in Oxydul oder Chlorür übergeführt, so dass es dann vor der Fällung durch Ammoniak, wie angegeben, erst zu oxydiren ist. Von Kupfer lässt das Eisenoxyd sich auch durch Fällen mit Ammoniak trennen, wenn man den zuerst erhaltenen ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Salzsäure löst und wieder mit Ammoniak fällt. Besonders wichtig ist die Trennung des Eisenoxyds von Eisenoxydul und die Bestimmung beider nebeneinander, so wie die Trennung der Eisenoxyde von den anderen durch Schwefelammonium fällbaren Metallen, von Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Chromoxyd, und Thonerde.

Zur Bestimmung von Eisenoxydul und Eisenoxyd nebeneinander und zur Trennung derselben sind mehrere Wege offen. Ist in einer Lösung Eisenoxydul- neben Oxydsalz vorhanden, so ist natürlich dafür zu sorgen, dass während der nöthigen Operationen das Oxydul nicht Sauerstoff absorbire und dadurch in Oxydulsalz übergehe. Man muss daher die Lösung und Bestimmung wo möglich in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Stickgas vornehmen (s. unten); das Oxydsalz

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 127; Bd. LXXII, S. 28. — [2]) Ebend. Bd. LXII, S. 36. — [3]) Pharm. Centralbl. 1854, S. 864. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 143. — [5]) N. Jahresber. d. Pharm. Bd. XII, S. 345; Jahresber. 1859, S. 213.

wird dann in der Lösung durch Kupfer (wie oben beschrieben) bestimmt, wodurch das Oxydul unverändert bleibt; wird dann in einer zweiten Probe das Oxydul zuerst in Oxydsalz verwandelt (durch Chlor) und nun die gesammte Menge des Oxyds in einer der angegebenen Weisen bestimmt, so entspricht der bei dem zweiten Versuche enthaltene Ueberschuss von Eisenoxyd der Menge Eisen, welche in der ersten Lösung als Oxydul enthalten war.

Statt durch Kupfer kann das Eisenchlorid auch durch schwammiges Silber reducirt werden; es bildet sich Eisenchlorür und Chlorsilber, welches sich dem überschüssigen Silber beimengt; aus der Gewichtszunahme des Silbers berechnet sich dann durch Multiplication mit 2,2535 $\left(\frac{80}{35,5}\right.$, da 35,5 Grm. (1 Aeq.) Chlor 80 Grm. (1 Atom) Eisenoxyd entspricht$\left.\right)$ die Menge des vorhandenen Oxyds.

Man kann auch das Eisenchlorid, wenn die Flüssigkeit weder Salpetersäure noch freies Chlor enthält, bei Luftabschluss mit überschüssigem klaren Schwefelwasserstoffwasser versetzen, man lässt das Gemenge in einem damit angefüllten gut verschlossenen Gefäss einige Tage stehen, giesst die noch Schwefelwasserstoff haltende Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel klar ab; man sammelt diesen auf einem Filter, trocknet und wägt den Rückstand, worauf der Schwefel verbrannt wird, um allenfalls eingemengte fremde Substanzen bestimmen zu können. 1 Atom (16) Schwefel entspricht 1 Atom (80) Eisenoxyd, oder 1 Grm. des ersteren gerade 5 Grm. des letzteren.

Die kohlensauren Erdalkalien fällen aus Eisenoxydlösungen schon in der Kälte, leichter in der Wärme alles Oxyd als Hydrat oder basisches Salz; man kann mittelst kohlensauren Kalks oder Baryts leicht das Oxyd vom Oxydulsalz trennen. Bauck hat in neuester Zeit aber darauf aufmerksam gemacht, dass diese Erdalkalien, besonders aber die basisch-kohlensaure Magnesia auch die neutralen Lösungen von Eisenchlorür und Eisenoxydulsulfat fällen, weniger leicht bei Gegenwart von Chlorcalcium, und nicht aus sauren Lösungen, besonders auch nicht wenn die Lösungen freie Kohlensäure enthalten. Man versetzt die nicht zu saure oder nöthigenfalls mit kohlensaurem Natron etwas abgestumpfte aber klare Lösung der Eisensalze in einem Kolben mit feingeschlämmtem besser mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt (besser als mit kohlensaurem Kalk) in geringen Ueberschuss, verstopft den Kolben, und lässt unter öfterem Umschüttelen längere Zeit stehen, wo sich alles Eisenoxyd (auch Chromoxyd und Thonerde) vollständig abscheidet. Es ist hier nöthig, die Fällung wie das Auswaschen bei Abschluss der Luft in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben vorzunehmen, damit sich Eisenoxydul nicht oxydirt [1]). Das Filtrat enthält dann alles Eisenoxydul, der Niederschlag das Eisenoxyd neben überschüssigem Barytsalz; durch Auflösung in Salzsäure und Zusatz von Schwefelsäure wird der Baryt abgeschieden, worauf aus dem Filtrat das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt wird. Die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Eisenoxydul, welches dann in gleicher Weise durch Schwefelsäure zuerst von Baryt befreit, und dann nach der Oxydation durch Ammoniak gefällt wird.

---

[1]) Fresenius, quantitative Analyse, 4te Aufl. S. 294.

Scheerer[1]) trennt das Eisenoxyd vom Oxydul in einer zuerst mit kohlensaurem Ammoniak annähernd gesättigten Lösung durch Kochen mit natürlichem Magnesit in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Bei Untersuchung von Mineralien, die in verdünnten Säuren sich nicht lösen, erhitzt er diese mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure; die Temperatur darf hierbei aber nicht bis über 320° C. steigen, weil sonst Eisenoxydul etwas Schwefelsäure zerlegt, Eisenoxyd und schweflige Säure bildend. Kobell[2]) nimmt daher statt der concentrirten Schwefelsäure 1 Vol. Schwefelsäurehydrat mit 2 Vol. Wasser und 1 Vol. concentrirter Salzsäure gemengt. Oder man schliesst die gepulverten Mineralien durch Schmelzen mit Boraxglas in einer Retorte auf, nachdem diese luftdicht mit einer nur Stickstoff enthaltenden Flasche verbunden ist (Hermann) Statt zuerst das schon als solches vorhandene Eisenoxyd abzuscheiden, dann in einer zweiten Probe das Oxydul in Oxyd zu verwandeln, und jetzt die Summe beider zu bestimmen, kann man auch umgekehrt so verfahren, dass man zuerst auf volumetrischem Wege die Menge des vorhandenen Eisenoxyduls ermittelt, dann in einer zweiten Probe das Oxydsalz zu Oxydulsalz reducirt und nun die Gesammtmenge bestimmt. Oder beim Titriren mit reducirenden Mitteln bestimmt man zuerst das schon vorhandene Oxyd, und in einer zweiten Probe nach der Oxydation alles Metall als Oxyd (s. unten).

Das Gemenge von Eisenoxyd und Oxydul kann im wasserfreien Zustande auch in der Weise bestimmt werden, dass man das wasserfreie Oxyd in einer Röhre (oder in einem Porcellantiegel durch dessen Deckel das Gas in den Tiegel eingeleitet wird), in trockenem Wasserstoffgas erhitzt und durch die Gewichtsabnahme oder durch Aufsammlung des gebildeten Wassers die Menge des Sauerstoffs bestimmt; in dem Rückstand wird nach dem Auflösen die Menge des Eisens ermittelt, und so erhält man die Menge von Eisen und Sauerstoff, wonach sich der Gehalt an Oxydul und Oxyd berechnet. Enthalten die Verbindungen Wasser, so können sie zuerst in einem Strom luftfreier Kohlensäure erhitzt und getrocknet werden, wo die Gewichtsabnahme die Menge des Wassers giebt, das auch in einem Chlorcalciumrohr aufgesammelt werden kann.

Im trockenen Eisenoxyduloxyd kann auch die Gewichtszunahme beim Erhitzen mit Salpetersäure bestimmt werden, oder die Menge des vorhandenen Eisens, nachdem dieses vollständig in Oxyd verwandelt ist; gab z. B. 1,000 Grm. Eisenoxyduloxyd 1,080 Grm. Eisenoxyd, so waren in dem Eisenoxyduloxyd 0,756 Grm. Eisen auf 0,244 Grm. Sauerstoff, dann entspricht genau genug 7 Aeq. Fe auf 8 Aeq. Sauerstoff oder $5 FeO + Fe_2O_3$.

Von Manganoxydul und von Zinkoxyd lässt sich das Eisenoxyd wie von Eisenoxydul durch kohlensauren Baryt (oder Kalk) trennen (s. oben), oder aus neutraler Lösung durch Fällen mit bernsteinsaurem oder benzoësaurem Ammoniak, wie unter Mangan (1ste Aufl. Bd. V, S. 92) beschrieben ist. Ist zugleich Eisenoxydul vorhanden, so bleibt dieses in beiden Fällen neben Manganoxydulsalz gelöst; es wäre dann in einer zweiten Probe das Eisenoxydul nach der Oxydation mittelst Chlor oder Salpetersäure und Erhitzen zur Entfernung des über-

[1]) Pogg. Annal. Bd, LXXXIV, S. 321, Bd. LXXXVI, S. 91, Bd. XCIII, S. 448.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 244.

schüssigen Chlors mit dem Eisenoxyd zu fällen, wo dann nur Manganoxydul in Lösung bleibt.

Das Manganoxydul lässt sich auch von Eisenoxyd trennen, wenn man die saure Lösung in der Kälte mit kohlensaurem Ammoniak sättigt, bis etwas Eisenoxyd sich abscheidet, und dann kocht, es fällt nun alles Eisenoxyd nieder, während Manganoxydul gelöst bleibt, so wie auch Eisenoxydul, letzteres ist daher nöthigenfalls zuerst zu oxydiren (Herschel).

Schiel[1]) fällt das Mangan aus der mit essigsaurem Natron versetzten Eisenlösung durch Einleiten von Chlorgas als Manganhyperoxyd, während das Eisen gelöst bleibt.

Nach Rose[2]) lässt sich Eisenoxyd von Manganoxydul und Magnesia (nicht von Zinkoxyd) bei Gegenwart von viel Ammoniaksalz trennen durch Fällen mit Ammoniak; man siedet bis zum Verschwinden des Geruchs nach Ammoniak und filtrirt.

Das Zinkoxyd lässt sich von den Eisenoxyden aus essigsaurer Lösung, die hinreichend freie Essigsäure enthält, aber keine unorgnnische Säure enthalten darf, durch Fällen mit Schwefelwasserstoffgas trennen. Hat man die Metalloxyde nicht als essigsäure Salze, so löst man die Oxydhydrate in Essigsäure, oder zersetzt die schwefelsauren Salze mit essigsaurem Baryt.

Von Kobalt- und Nickeloxydul wird Eisenoxyd (Eisenoxydul nach vorheriger Umwandlung in Oxyd) durch bernsteinsaures (benzoësaures) Ammoniak nach dem oben angegebenen Verfahren getrennt. Oder man fällt die salpetersäurefreie Lösung der Metalle nach Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelammonium, und setzt dann sehr verdünnte Salzsäure oder Essigsäure zu, wo Schwefelkobalt und Schwefelnickel zurückbleiben; das Filtrat, welches noch etwas Nickel enthält, wird nach Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium nochmals mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt. Das Schwefeleisen wird, wie S. 568 angegeben, in Oxyd verwandelt. Ist Eisenoxydul vorhanden, so ist dieses durch Chlor zuerst in Eisenoxyd zu verwandeln.

Kobaltoxydul und Nickeloxydul lassen sich von Eisenoxyd auch durch Fällen der möglichst neutralen Lösung mit doppelt-oxalsaurem Kali trennen; das oxalsaure Kobalt- oder Nickelsalz scheidet sich nach 3- bis 4tägigem Stehen vollständig und eisenfrei aus (im Sonnenlicht scheidet sich leicht etwas schwerlösliches Eisenoxydulsalz ab); aus dem Filtrat kann das Eisen dann durch Schwefelammonium gefällt und daraus als Oxyd bestimmt werden.

Kocht man eine möglichst neutrale, mit essigsaurem Natron versetzte Lösung der Metalle, so bleibt alles Kobalt gelöst und alles Eisenoxyd scheidet sich aus. Der Niederschlag enthält aber leicht etwas Nickel, wenn dieses Metall zugegen war (Rose[3]).

Nach Ebelmen[4]) erhitzt man das Gemenge der Oxyde von Kobalt, Eisen und Nickel in einem Porcellan- oder Platinschiffchen bei dunkler Rothglühhitze in einem Strom von Schwefelwasserstoff, und lässt darin erkalten. Beim Behandeln der Sulfide mit verdünnter Salz-

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. T. XV, p. 275; Pharm. Centralbl. 1853, S. 528. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CX, S. 292; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 26. — [3]) Pogg. Annal. Bd. CX, S. 411. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 92; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 329.

säure löst sich nur das Eisen (auch Zink und Mangan); Kobalt und Nickel bleiben zurück. Nach Field[1]) lässt sich das Eisenoxyd von Nickel, Kobalt und Mangan trennen, wenn man die nicht zu saure Lösung der Oxyde in Salpetersäure 1/4 Stunde lang mit Bleiglätte kocht; es scheidet sich das Eisenoxyd vollständig und rein aus.

Von Nickeloxydul trennt man das Eisenoxyd aus einer verdünnten Lösung in Salzsäure (höchstens 3,4 Grm. Eisenoxyd im Liter) nach Zusatz von viel Salmiak (auf 1 Thl. Nickel 20 Thle. Salmiak, auch essigsaures Ammoniak bei Gegenwart von Schwefelsäure) und von kohlensaurem Ammoniak, so lange der Niederschlag sich wieder löst. Die nicht mehr durchsichtige Flüssigkeit wird langsam zum Sieden erhitzt, dieses einige Zeit unterhalten, worauf man etwas Ammoniak zusetzt und filtrirt, das Eisenoxyd bleibt rein zurück (Schwarzenberg[2]).

Von Nickeloxydul lässt sich das Eisenoxyd auch vollständig durch kohlensauren Baryt trennen; dagegen ist diese Methode nicht so zweckmässig zur Trennung von Kobaltoxydul, weil eine geringe Menge desselben sich mit dem Eisenoxyd abscheidet.

Von Thonerde wird das Eisenoxyd durch Behandlung mit kaustischem Alkali befreit, unmittelbar, oder nachdem das Eisenoxyd zuerst zu Oxyduloxyd oder zu Metall reducirt ist, welche Methoden früher beschrieben sind (s. Bd. I, S. 621).

Weeren[3]) löst das Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde in überschüssiger Weinsäure, sättigt mit Ammoniak, und fällt in einem verschliessbaren Gefässe mit Schwefelammonium, wo sich alles Eisen als Schwefeleisen absetzt, das nach der angegebenen Weise gesammelt und in Oxyd verwandelt wird.

Richter[4]) schmilzt das Gemenge der Oxyde vor dem Gebläse mit dem zehnfachen Gewicht von trockenem kohlensauren Natron bis zur vollständigen Zersetzung, und kocht mit Wasser und etwas Alkali aus, wobei Thonerde sich löst (auch Mangansäure), während Eisenoxyd (auch kohlensaurer Kalk und Magnesia) ungelöst zurückbleibt.

Zur Trennung von Thonerde oder Chromoxyd und Eisenoxyd wird, nach Chancel[5]), die saure sehr verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und dann kalt mit unterschwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung versetzt, man erhitzt nun zum Sieden, so lange sich noch schweflige Säure entwickelt; es scheidet sich alle Thonerde und alles Chromoxyd ab, während das Filtrat alles Eisen als durch Kochen unzersetzbares tetrathionsaures Eisenoxydul-Natron enthält; diese Lösung wird mit Säure übersättigt, mit etwas chlorsaurem Kali versetzt, gekocht, und nach Abfiltriren des Schwefels das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt.

In gleicher Weise lässt sich auch Titansäure und Zirkonerde von Eisenoxyd trennen (Stromeyer[6]).

Thonerde und Chromoxyd lassen sich von Eisenoxyd durch Glühen in Wasserstoff auch in der früher bei der Analyse des Chromeisensteins

---

[1]) Chem. News. Dec. 1859; Jahresber. 1859, S. 697. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 216. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XCV, S. 397. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 378. — [5]) Compt. rend. T. XLVI, p. 987; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 237. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 127.

beschriebenen Weise (Bd. II, 2, S. 1202) trennen. Auch Beryllerde und Zirkonerde bleiben hier beim Lösen zurück.

Die Trennung des Eisenoxyds von diesen Erden, wie von den Oxyden des Urans, Thoriums, Ceriums u. a. wird bei diesem Art. erwähnt.

Von Magnesia lässt sich das Eisenoxyd aus Lösungen, die hinreichend Ammoniaksalz enthalten, durch Fällen mit Ammoniak trennen; besser mit kohlensaurem Baryt nach der oben beschriebenen Methode, wo alle Magnesia in Lösung bleibt; oder mit bernsteinsaurem (benzoësaurem) Ammoniak; im letzten Falle muss die Lösung neutral oder schwach ammoniakalisch sein.

Wenn Eisenoxyd von Thonerde, den Erdalkalien und Alkalien getrennt werden soll, dampft Deville die salpetersaure Lösung ab, und erhitzt den Rückstand auf 200° bis 250° C., so lange sich noch Säuredämpfe entwickeln. Wird der Rückstand mit wässerigem salpetersaurem Ammoniak erhitzt, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, so bleibt beim Digeriren mit Wasser Thonerde und Eisenoxyd rein zurück, gemengt mit Manganhyperoxyd wenn Mangan vorhanden war. Das Gemenge wird mit mässig starker Salpetersäure behandelt, die Lösung von Eisenoxyd und Thonerde abgedampft, geglüht und gewogen. Die Oxyde werden dann in einem Platinschiffchen in einem Porcellanrohr geglüht, wobei man zuerst Wasserstoffgas, später Salzsäuregas darüber leitet, wo sich das Eisen verflüchtigt und im Porcellanrohr als Chlorür ansetzt. Der Gewichtsverlust der Thonerde giebt die Menge des Eisens [1]). Kohlensaurer Baryt kann auch hier zur Trennung oft sehr zweckmässig benutzt werden.

Von Kalk-, Strontian- und Barytsalzen wird Eisenoxyd durch Ammoniak getrennt, nur darf hier keine Kohlensäure hinzuzutreten; wenn die Filtration lange dauert, so muss das Eisenoxyd nach dem Auswaschen nochmals in Säure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt werden. Die Baryt- und Strontiansalze lassen sich auch durch Schwefelsäure scheiden.

Von den eigentlichen Alkalien wird Eisenoxyd durch Ammoniak geschieden; die Gegenwart organischer Substanzen, Weinsäure, Zucker u. dergl. kann diese Fällung verhindern oder unvollständig machen; dann ist das Eisen als Schwefeleisen abzuscheiden (s. S. 568).

Enthält die Lösung des Eisenoxyds Phosphorsäure, arsenige Säure oder Arsensäure, so enthält der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag basische Salze dieser Säuren; die Abscheidung der Phosphorsäure ist (1ste Aufl. Bd. VI, S. 437) ausführlich besprochen, die Verbindungen der Arsensäuren mit Eisen geben in Schwefelwasserstoff erhitzt sich verflüchtigendes Schwefelarsen und im Rückstande Schwefeleisen (Ebelmen). Nach Reich [2]) wird Eisenoxyd bei Gegenwart von Arsen durch Schwefelammonium nicht vollständig gefällt.

Volumetrische Bestimmung des Eisens. In Lösungen kann das Eisen, wenn es als Oxydul vorhanden ist, ermittelt werden durch die Menge des zu seiner Umwandlung in Oxyd nöthigen Körpers; ist es als Oxyd vorhanden, so hat man die Menge des zur Bildung von Oxydul nöthigen Reductionsmittel zu bestimmen.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 5; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 1; Jahresber. 1853, S. 636. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 266.

Uebermangansaures Kali wurde zuerst von Margueritte[1]) zur Titrirung von Eisenlösung vorgeschlagen; 1 Aeq. Uebermangansäure oxydirt 10 Aeq. Eisenoxydul zu Oxyd (es entsteht $5 Fe_2O_3 + 2 MnO$, s. Bd. I, S. 914). Man titrirt das übermangansaure Kali so, dass 100 Thle. der Bürette (100 oder 50 C. C.) = 1,000 Gramm Eisen (oder reinen Claviersaitendraht oder 7.000 Gramm krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniumoxyd) entsprechen. Oder man titrirt die Chamäleonlösung gegen Oxalsäure, wo 1,125 $\left(= 1,000 \times \frac{56}{63}\right.$, da C_2HO_4 entsprechend $\left.= 2 Fe\right)$ Grm. Oxalsäure gleichwerthig sind 1,000 Grm. Eisen.

Hat man metallisches Eisen zu untersuchen, so löst man 0,5 bis 1 Gramm desselben in concentrirter heisser Salzsäure in einem Kolben, der mit einem Kork verschlossen ist, auf welchem sich ein Kautschukventil befindet; nach dem Erkalten verdünnt man mit luftfreiem kalten Wasser bis zu 500 C. C., und tröpfelt nun aus der Bürette unter stetem Umschwenken die Chamäleonlösung langsam zu der Eisenchlorürlösung, bis die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln hellroth bleibt. Der Gehalt an reinem Eisen berechnet sich leicht nach dem Titer der Chamäleonlösung.

Die Untersuchung eines Eisenoxydulsalzes auf seinen Gehalt an Eisen ergiebt sich nach dem Gesagten von selbst. Es ist in beiden Fällen wesentlich, die Oxydation durch Zutritt der Luft zu vermeiden, und die saure Eisenlösung kalt und hinreichend verdünnt anzuwenden, weil sich sonst Chlor entwickelt. Hat man eine Eisenoxydlösung, wie sie durch Auskochen der meisten Eisenerze (von 1 bis 2 Gramm) mit Säure erhalten wird, so muss das Oxyd zuerst in Oxydul verwandelt werden durch Erhitzen mit schwefliger Säure oder schwefligsaurem Natron, besser mit eisenfreiem Zink, von dem man einige Körnchen der Eisenlösung zusetzt und unter Erhitzen löst. Oder man reducirt durch Schwefelwasserstoff, welchen man als Gas einleitet oder in gesättigter Lösung zusetzt, und kocht zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs. Kessler[2]) reducirt das Eisenoxyd mit überschüssigem Zinnchlorür, versetzt mit Quecksilberchlorid, um das Chlorür in Zinnchlorid zu verwandeln, worauf das Eisenoxydulsalz mit chromsaurem Kali titrirt wird. Ist die Reduction vollständig, so ist die Flüssigkeit farblos und färbt, auf Rhodankaliumpapier gebracht, dieses nicht sogleich.

Soll in einer Lösung, welche das Eisen theils als Oxyd, theils als Oxydul enthält, nur der Gehalt an Eisen überhaupt bestimmt werden, so verfährt man in der eben beschriebenen Weise, und reducirt zuerst das Oxyd zu Oxydul. Ist der Gehalt sowohl an Oxydul wie an Oxyd gesondert zu ermitteln, so löst man das Erz oder die Verbindung in einem Kölbchen in Salzsäure, in das man zuerst zur Entfernung der Luft etwas doppelt-kohlensaures Natron gebracht hat, oder man füllt auf andere Weise das Kölbchen mit Kohlensäure und lässt auch während der Lösung einen gleichmässigen Strom Kohlensäure durchgehen. Man bestimmt nun zuerst das als Oxydul vorhandene Ei-

[1]) Compt. rend. T. XXII, p. 369; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 369.
[2]) Pogg. Annal. Bd. XCV, S. 204.

sen; in einer zweiten Probe reducirt man zuerst das Eisenoxyd und bestimmt dann die ganze Menge Eisen; die Differenz zwischen beiden Versuchen giebt das als Oxyd ursprünglich vorhandene Eisen.

Espenschied[1]) titrirt die Chamäleonlösung, indem er sie in mit Salzsäure versetzte Jodkaliumlösung giesst, und das dabei abgeschiedene im freien Jodkalium gelöst bleibende Jod durch schweflige Säure titrirt, da 1 Aeq. übermangansaures Kali 5 Aeq. Jod abscheidet. Das Gewicht an metallischem Eisen, welches 1 C. C. der Chamäleonlösung entspricht $f = \frac{10\,Fe}{A\,.\,5\,I} \cdot a\,(nt - t')$ [2]).

Zweifach-chromsaures Kali wurde von Penny[3]) zur Bestimmung des Eisenoxyduls in saurer Lösung verwendet; es hat vor dem übermangansaurem Kali den Vorzug, dass es seinen Titer, in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt, nicht ändert; die Zersetzung zwischen Chromsäure und Eisenoxydul findet statt nach der Gleichung $2\,Cr\,O_3 + 6\,Fe\,O = Cr_2\,O_3 + 3\,Fe_2\,O_3$; 1,000 Gramm Eisen braucht daher 0,8849 Gramm doppelt-chromsaures Kali, um von Oxydul zu Oxyd zu werden. Wenn daher mit 8,849 Gramm des reinen Salzes 1 Liter Lösung dargestellt wird, so entsprechen 100 C. C. genau 1,000 Gramm Eisen. Man versetzt die saure verdünnte Eisenoxydullösung langsam mit der Lösung des Chromats, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ferridcyankalium keine Oxydulreaction mehr giebt.

Hat man Eisenoxyd und gleichzeitig Eisenoxydul zu bestimmen, so verfährt man wie oben beim übermangansauren Kali angegeben.

Bunsen[4]) setzt dem in Salzsäure gelösten Eisenoxydul eine abgewogene überschüssige Menge doppelt-chromsaures Kali zu, und leitet das sich entwickelnde Chlor in Jodkaliumlösung, worauf das freigewordene Jod nach der früher beschriebenen Methode (Bd. I, S. 918) durch schweflige Säure bestimmt wird. Wäre kein Eisenoxydul vorhanden, so würde 1 Aeq. doppelt-chromsaures Kali 3 Aeq. Chlor und also 3 Aeq. freies Jod geben; da aber Chlor zur Bildung von Eisenchlorid verwendet ward, so wird für je 2 Aeq. Eisenoxydul je 1 Aeq. Jod weniger frei als sonst, danach berechnet sich der Gehalt einer Probe an Eisen f nach der Formel:

$$f = \frac{6\,Fe}{KO\,.\,2\,Cr\,O_3} \cdot p - \frac{2\,Fe}{I}\,a\,(nt - t_1),$$

wo p die Menge des gebrauchten doppelt-chromsauren Kali ist[5]).

Vohl[6]) oxydirt das zu bestimmende Eisen mit einer gewogenen überschüssigen Menge von chromsaurem Kali und etwas Schwefelsäure und erhitzt, worauf die mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit in einem Kohlensäureapparat mit oxalsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt wird (bei Gegenwart von Chlor nach Zusatz von Quecksilberoxyd). Aus der hier entwickelten Kohlensäure berechnet sich die noch freie Chromsäure ($3\,C_2\,O_4$ entspricht $= 2\,Cr\,O_3$), und daraus die zur Oxydation von Eisenoxydul verwendete, woraus die Quantität Eisenoxydul sich ergiebt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S 255; Jahresber. 1860, S. 653. — [2]) Die Bedeutung von a u. s. w. s. Bd. I. S. 922. — [3]) Chem. Gaz. 1850, p. 599; Jahresber. 1850, S. 599; s. auch Schabus, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 359; Letzterer nimmt auf 1 Liter Lösung 14,77 Gramm Chromat, entsprechend 16,8 Gramm Eisen. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 288. — [5]) Die Bedentung von a, n, t und t s. Bd. I, S. 922. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 216.

Zur genauen Bestimmung des Eisens im Gusseisen, in Eisenerzen u. s. w. benutzt Mohr zwei titrirte Flüssigkeiten, eine concentrirtere enthält 8,785 Grm. doppelt-chromsaures Kali in 1 Liter Lösung, 1 C. C. ist = 0,010 Grm. Eisen; die zweite ist 10fach verdünnt und 1 C. C. entspricht = 0,0010 Grm. Eisen. Man wägt nun, in ähnlicher Weise wie bei der nassen Silberprobe nach Gay-Lussac (s. Bd. VII, S. 919), so viel Substanz ab, dass man 1 Grm. reines Eisen hat (also etwa 1,050 Grm. Roheisen oder 2,00 Eisenerze, wenn dieses etwa 50 Proc. Eisen enthält), löst es wie oben angegeben, versetzt es mit 100 C.C. der concentrirteren Lösung von chromsaurem Kali, und setzt dann aus der Bürette von der Zehntellösung zu, so lange noch mit Ferridcyankalium eine blaue Färbung entsteht.

Oder man löst 1 Grm. des kohlenstoffhaltenden Eisens mit der nöthigen Säure, versetzt die Flüssigkeit mit 100 C.C. der concentrirteren Lösung von doppelt-chromsaurem Kali, und da nun jedenfalls ein Ueberschuss des letzteren vorhanden ist, so titrirt man rückwärts mit einer titrirten sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak (1 Liter Lösung aus 7,000 Grm. des reinen krystallisirten Eisenoxydul-Doppelsalzes mit etwas Schwefelsäure; 1 C. C. entspricht 0,001 Grm. Eisen) bis zum Eintreten der blauen Färbung auf Zusatz von Ferridcyankalium; man hat natürlich die verbrauchten Cubikcentimeter der Lösung des Eisenoxydulsalzes als so viel Milligramme Eisen von 1,000 abzuziehen (Mohr[1]).

Nach Wallace[2]) reducirt man das Eisenoxyd mittelst verdünnter Zinnchlorürlösung und titrirt dann mit chromsaurem Kali.

Luck[3]) titrirt die Eisenoxydullösung mit chlorsaurem Kali; Oppermann mit gelöstem unterchlorigsauren Kalk. Dass diese Methoden besondere Vortheile bieten, lässt sich nicht behaupten.

Viele volumetrische Bestimmungsmethoden von Eisen in Lösung messen das Quantum des Reductionsmittels, welches erfordert wird, das Eisenoxyd in Eisenoxydul zu verwandeln. Als Reductionsmittel wird Jodkalium oder unterschwefligsaures Natron, hauptsächlich Zinnchlorür benutzt.

Streng[4]) löst das zu untersuchende Metall oder Erz in kochender Salzsäure, oxydirt, wenn nöthig, mit chlorsaurem Kali, verdünnt nach Entfernung von freiem Chlor mit kaltem Wasser, versetzt mit überschüssigem Jodkalium ($Fe_2Cl_3 + 3\,KI = 2\,FeI + 3\,KCl + I$) und setzt dann eine verdünnte Lösung von titrirtem Zinnchlorür zu, wodurch die zuerst braune Lösung immer heller wird; wenn nur noch wenig Jod vorhanden ist, wird etwas klare Stärkelösung zugefügt, und dann noch Zinnchlorür zugetröpfelt, bis die Entfärbung stattgefunden hat. Ist die Zinnlösung mit saurem chromsauren Kali titrirt, so berechnet sich der Procentgehalt an metallischem Eisen: $f = \frac{100 . 6\,Fe . c}{A . (KO . 2\,CrO_3)} . \frac{CG}{g}$, wo c der Gehalt der Chromsäurelösung in 1 C.C., G die Anzahl der bis zur Entfärbung zugesetzten C.C. Zinnchlorürlösung, C die Anzahl der zur Oxydation von g C.C. Zinnlösung nöthigen C.C. Chromlösung; A die angewendete Substanz ist.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 124. — [2]) Chem. Gaz. 1858, p. 274; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 440. — [3]) N. Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. III, S. 70. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 493; Jahresber. 1855, S. 763.

Mohr[1]) titrirt die heisse saure Lösung von Eisenchlorid (Eisenchlorür wird durch künstliches Manganhyperoxyd oxydirt, zuletzt gekocht, um alles freie Chlor zu verjagen) nach Zusatz von etwas Rhodankalium mit titrirtem Zinnchlorür, dessen Gehalt gegen reines Eisenchlorid festgestellt ist. Oder man versetzt die Eisenchloridlösung mit Stärkelösung und Jodkalium, erwärmt auf 50° bis 60° C. und setzt titrirte Zinnchlorürlösung bis zur Farblosigkeit zu. Fresenius nimmt eine Lösung von Zinnchlorür, die so concentrirt ist, dass 50 bis 100 C. C. nöthig sind 1,000 Grm. reines Eisen (1,003 Grm. Claviersaitendraht) nachdem es in Chlorid verwandelt ist, zu reduciren. Fresenius löst nun das Eisen oder die Eisenverbindung in kochender Salzsäure, oxydirt mit chlorsaurem Kali, und setzt der unausgesetzt langsam siedenden Flüssigkeit nach der Entfernung des freien Chlors so viel titrirte Zinnchlorürlösung zu, bis die Flüssigkeit farblos ist. Nach der Abkühlung setzt man etwas Stärkelösung, und darauf eine gegen die Zinnchlorürlösung titrirte Lösung von Jod und Jodkalium (etwa 0,005 Grm. Jod in 1 C. C. enthaltend) zu bis zur bleibenden Färbung, woraus sich die zu viel zugesetzte Zinnchlorürlösung ergiebt.

Wird Eisenchlorid mit unterschwefligsaurem Natron zusammengebracht, so bildet sich tetrathionsaures Salz neben Chlornatrium und Eisenchlorür, aber es entsteht nicht Schwefelsäure[2]):

$$Fe_2 Cl_3 + 2 (NaO . S_2 O_2) = 2 Fe Cl + Na Cl + NaO . S_4 O_5.$$

Danach entsprechen 248 Thle. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron ($NaO . S_2 O_2 + 5 HO$) 162,5 Eisenchlorid, oder 100 Thle. Eisen brauchen, wenn sie als Oxyd vorhanden sind, 442,9 Thle. krystallisirtes Hyposulfit zur Reduction. Mohr[3]) benutzt das unterschwefligsaure Natron in gleicher Weise wie Zinnchlorür, er versetzt Eisenchlorid mit Jodkalium, etwas Salzsäure und Kleister, erwärmt bis auf 50° oder 60° C. und titrirt bis die blaue Färbung nicht mehr auftritt. Landolt[4]) stumpft zuerst die freie Säure des Eisenoxydsalzes mit etwas Ammoniak ab, setzt dann essigsaures Natron hinzu, bis die Flüssigkeit sich röthet, worauf durch einige Tropfen Salzsäure die rothe Färbung gerade fortgenommen wird; man erwärmt dann die Lösung auf 20° oder höchstens 25° C. und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron, bis eine Probe durch Rhodankalium nicht mehr geröthet wird.

Fleck[5]) versetzt die Lösung von reinem Eisenchlorid mit etwas überschüssigem Blutlaugensalz, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, erhitzt zum Sieden, und setzt dann titrirte Aetznatronlauge zu, bis die Farbe des Eisenoxydhydrats deutlich hervortritt. Diese Methode ist weder einfacher noch sicherer als die anderen Methoden.

Es ist bei Anwendung von Zinnchlorür wesentlich, dass das zum Verdünnen der Eisenlösung verwendete Wasser luftfrei ist, weil sonst durch diese Luft ein Theil des Zinnchlorürs oxydirt wird.

Es ist einleuchtend, dass auch nach diesen Methoden in zwei Proben Eisenchlorür neben Eisenchlorid bestimmt werden kann, wenn man ein Mal die beide Oxyde haltende Lösung unmitttelbar verwendet; das andere Mal zuerst alles Eisen in Oxyd verwandelt; der Gehalt an

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 257.. — [2]) Scherer Gelehrt. Anz. d. Bayr. Akad. 31. Aug. 1859. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 257. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 339. — [5]) Polyt. Centralbl. 1859, S. 753.

Oxydul ergiebt sich aus der Differenz des ersten gegen den zweiten Versuch.

Es ist klar, dass bei der volumetrischen Analyse solche Körper nicht zugegen sein dürfen, die auf das Reagens dem Eisen ähnlich einwirken, die also bei den Oxydationsanalysen das übermangansaure oder chromsaure Kali reduciren, oder bei der Reductionsanalyse auf Zinnchlorür u. s. w. oxydirend einwirken. *Fe.*

Eisen, gediegen oder metallisches, wenn es als Mineral vorkommt, wird im Gegensatz zu dem Meteoreisen tellurisches oder terrestrisches genannt und ist als solches früher vielfach bezweifelt worden, jetzt jedoch kann das Vorkommen desselben als erwiesen angesehen werden. Das tellurische Eisen ist entweder reines Eisen, oder enthält geringe Mengen anderer Metalle, kein Nickel, wie das Meteoreisen, bisweilen aber Kohlenstoff; es ist krystallinisch, derb, eingesprengt, bildet Platten, Blättchen und Körner, zeigt hexaëdrische Spaltbarkeit und hakigen Bruch. Als tellurisches Eisen werden das von Gross-Kamsdorf in Thüringen, von Oulle unweit Allemont im Dauphiné, von Canaan in Connecticut, von Burlington in Otsego-County in New-York, von Penn-Yau in Yates County, von Graveneire in der Auvergne und anderen Orten angegeben [1]), wogegen in neuerer Zeit Bahr [2]) über solches im Ralanger See in Smaland (Sideroferrit genannt), W. G. Lettsom [3]) über solches von Passau in Bayern, T. Andrews [4]) über solches in basaltischen und verwandten Gesteinen, J. G. Bornemann [5]) über solches von Mühlhausen in Thüringen, A. A. Hayes [6]) über solches von St. Johns River in Liberia in Afrika, K. A. Neumann [7]), F. G. Neumann [8]), A. Kenngott [9]), A. Reuss [10]) über solches von Chotzen in Böhmen, F. A. Genth [11]) über solches von Knoxville in Tennessee, C. U. Shepard [12]) über solches von Montgomery in Vermont, K. v. Seebach [13]) über das von Gross-Kamsdorf in Thüringen, C. U. Shepard [14]) über das von Rutherfordton in Nord-Carolina, Ferrosilicin genannte berichteten. *K.*

Eisen, gepulvertes; Metallisches Eisenpulver, *Ferrum pulveratum*, *Limatura ferri* s. *Martis alcoholisata*. Feingepulvertes Eisenmetall wird durch mechanisches Zerreiben reiner rostfreier Eisenfeilspäne von Stabeisen, Absieden und Beuteln erhalten, es ist ein eisengraues bis schwärzlich graues Pulver, durch Druck Metallglanz annehmend. Man kann zur Darstellung des Pulvers reines Stabeisen feilen und dann pulvern, oder man benutzt die im Handel vorkommenden reinen Feilspäne, welche als Abfälle bei verschiedenen Verarbeitungen von Eisendraht gewonnen werden. Statt dieses auf mechanischem Wege dargestellten Eisenpulvers, welches besonders in Tyrol im Grossen dargestellt wird, hat man das ungleich feiner vertheilte, durch Reduction von Eisenoxyden darzu-

---

[1]) Hausmann's Handb. d. Min. Bd. II, S. 39. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 194. — [3]) Philos. Magaz. Vol. IV, p. 335. — [4]) Brit. Assoc. T. XXII, p. 34. — [5]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 145. — [6]) II. Suppl. zu Dana's Mineral. — [7]) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. Bd. VIII, S. 351. — [8]) Ebend. S. 354. — [9]) Dessen Uebers. 1856 bis 1857, S. 157. — [10]) Wien. Akad. Sitzungsber. Bd. XXV, S. 541. — [11]) Sillim. Americ. Journ. T. XXVIII, p. 246. — [12]) Sillim. Amer. Journ. T. XXX, p. 208. — [13]) Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. XII, S. 189. — [14]) Sillim. Americ. Journ. T. XXVIII, p. 259.

stellende Eisenpulver, als *Ferrum reductum* in Anwendung gebracht, welches dazu von Quevenne[1]) und Miquelard (1840) zuerst vorgeschlagen wurde. Man reducirt reines Eisenoxyd oder ein passendes Eisenoxyd- oder Eisenoxydulsalz in Wasserstoffgas. Nach Wöhler[2]) mengt man 1 Thl. reinen kupferfreien Eisenvitriol mit dem dreifachen Gewicht Chlornatrium, erhitzt bis zum Glühen und Schmelzen, wäscht den Rückstand vollständig aus, und leitet über das trockene zum dunkeln Glühen erhitzte Eisenoxyd in einem Glasrohr oder Flintenlauf getrocknetes Wasserstoffgas, das frei von Arsen, Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel sein muss, weil diese Stoffe sonst sich mit dem Eisen verbinden. Nachdem die Reduction vollendet ist, lässt man das Eisen in einem langsamen Strom Wasserstoff vollkommen erkalten. Statt Eisenoxyd kann man das durch Fällen von einer heiss gesättigten Lösung von Eisenvitriol mit Oxalsäure oder mit kohlensaurem Natron erhaltene Salz im Wasserstoff reduciren, nachdem der Niederschlag vorher natürlich vollständig ausgewaschen und namentlich vollständig von Schwefelsäure befreit wurde, weil sonst das Eisen schwefelhaltig wird. Burin-Dubuisson[3]) stellt Eisenpulver im Grossen wesentlich in der gegebenen Weise dar; er fällt den reinen Eisenvitriol mit kohlensaurem Natron, wäscht den Niederschlag vollständig aus, und reducirt ihn dann in Wasserstoffgas, welches aus Eisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch Leiten durch Röhren mit Bleiessig, Kupfervitriol und Aetzkali von Schwefelwasserstoff, Arsen- und Kohlenwasserstoff gereinigt und dann getrocknet wird.

Da es schwer ist, ein vollkommen schwefelfreies Eisen aus Eisenvitriol zu erhalten, so fällt Luca[4]) Eisenchlorür mit Ammoniak, und reducirt das ausgewaschene Oxyd mit vollständig gewaschenem Wasserstoffgas, aber unter Vermeidung von vulcanisirten Kautschukröhren (weil es Schwefel daraus aufnimmt). Er bewahrt das Eisen, um es vor Rost zu schützen, in mit Wasserstoff gefüllten Gläsern, die dann vor der Lampe zugeschmolzen werden. Es ist übrigens die Frage, ob so geringe Mengen Schwefel und Kohlenstoff (letzteres im Pulver aus Eisenfeilen) nachtheilige Wirkung haben können.

Das reducirte Eisen ist ein unfühlbares schiefergraues Pulver, das aus krystallinischem Eisenoxyd erhaltene bildet graue leicht zerreibliche Blättchen. 1 C.C. soll 0,8 bis 0,9 Grm. wiegen; durch einen glühenden Körper soll es sich entzünden lassen und dann leicht verbrennen (Unterschied von blossem gepulverten Eisen, das sich so nicht entzünden lässt, worauf Magnus[5]) besonders aufmerksam machte, s. auch oben S. 563). Auf der anderen Seite muss es im Wasserstoff stark genug erhitzt sein, um nicht pyrophorisch zu sein. Das reducirte Eisen zeichnet sich vor dem gepulverten Eisenoxyd, in Folge der viel grösseren Vertheilung, durch seine entsprechend grössere Wirksamkeit aus.

Das gepulverte Eisen, ob auf mechanischem Wege oder durch Reduction erhalten, muss reines Eisen sein, frei von Eisenrost, von Kupfer, Zink und anderen Metallen, es muss sich in verdünnter Salzsäure vollständig lösen, oder darf nur wenig Kohle zurücklassen; der sich entwickelnde Wasserstoff soll frei von Arsen und Schwefel sein,

---

[1]) Archiv de physical. de Bouchardat. No. 2. Oct. 1854. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IVC, S. 125; Bd. VC, S. 192; Buch, Repert. 1855. Bd. IV, S. 227. — [3]) Bullet. de la soc. d'encour. Oct. 1858, p. 633; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLI, S. 280; Chem. Centralbl. 1859, S. 215. — [4]) Compt. rend. T. LI, p. 333. — [5]) Buchn. N. Repert. Bd. VII, S. 472.

und darf höchstens geringe Mengen von Kohlenwasserstoff enthalten. Man kann das Eisen auch mit Jod und Wasser behandeln, aus dem Rückstand wird durch Jodkalium das Jod, durch Salzsäure Eisenoxyd, wenn solches vorhanden war, gelöst, wo Kohle und Kieselsäure zurückbleiben. Die Lösung des Eisens ist auf Kupfer zu untersuchen. *Fe.*

Eisen, kohlenstoffhaltendes. Untersuchung desselben. Die chemische Untersuchung des kohlenstoffhaltenden Eisens, des Roheisens, Stabeisens oder Stahls, die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile desselben ist für manche Fälle von wesentlichem Interesse. Die genaue Analyse des Roheisens, des Schmiedeisens und des Stahls sind natürlich von Wichtigkeit, uns Aufschluss zu geben über die bei Darstellung und Umwandlung des Kohlenstoffeisens stattfindenden chemischen Processe; wir erhalten dadurch Aufschluss über die Bedingungen, deren Erfüllung bestimmte Umwandlungen bedingt, und wir können danach auf die Zweckmässigkeit der einen oder andern Methode schliessen. Wir sind allerdings noch nicht so weit in der chemischen Kenntniss des Kohlenstoff-Eisens, um in allen Fällen aus den chemischen Bestandtheilen des Eisens auf seine Eigenschaften und seine Brauchbarkeit für einen oder den andern Zweck schliessen zu können; doch werden wiederholte Analysen von Eisen wesentlich dazu beitragen, dass wir dieses Ziel erreichen.

Das gewöhnliche Eisen, Roheisen, Schmiedeisen und Stahl, enthält immer Kohlenstoff als wesentlichen Bestandtheil theils chemisch verbunden mit dem Eisen, theils nur mechanisch eingemengt, und dann beim Auflösen des Eisens in Salzsäure in mehr oder weniger deutlichen blättrigen schwarzen Massen zurückbleibend und als Graphit oder Hohofengraphit bezeichnet.

Schmiedeisen und zuweilen auch Stahl enthalten ausser Kohlenstoff (gebunden theils, zum Theil eingemengt als Graphit) oft kaum noch nachweisbare Mengen anderer Bestandtheile; doch finden sich auch zuweilen solche fremde Beimengungen im Schmiedeisen, meistens im Stahl und immer im Roheisen; solche Bestandtheile sind namentlich Silicium (als analog dem Kohlenstoff zum Theil wohl verbunden mit Eisen, und hier den Kohlenstoff vertretend, zum Theil auch wohl frei, vielleicht auch in der krystallinischen Modification), Phosphor und Arsen, Schwefel, Stickstoff, letzteres vielleicht an Silicium oder Titan gebunden. Von den Metallen finden sich im Eisen namentlich Mangan, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Titan; auch andere Metalle mögen aus den Erzen nicht selten wenigstens in das Roheisen, manche selbst in Stahl und Stabeisen übergehen, wie Blei, Kupfer, Zink, Nickel, Kobalt, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram und vielleicht noch andere.

Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Analyse muss gewöhnlich das Metall verkleinert werden, dieses kann bei Stabeisen wie bei weichem Roheisen oder solchem Stahl durch Feilen erreicht werden, zuweilen durch Abdrehen; oder man kann aus Werkstätten solche Bohr- oder Drehspäne erhalten; hartes Eisen wie Spiegeleisen oder harter Stahl wird in einem guten Stahlmörser (s. 1. Aufl. Bd. VI, S. 692, Fig. 61) zerstossen und gesiebt. In jedem Falle ist dafür zu sorgen, dass das Metall rein von Staub, Rost, Oel und anderen fremden Substanzen sei.

1. Bestimmung des ganzen Kohlenstoffs. Um allen Kohlenstoff des Eisens, den gebundenen wie den freien, zu ermitteln, muss man das Eisen auflösen ohne Entwickelung von Wasserstoff, weil dieses auch Kohlenstoff fortführen würde; oder man oxydirt das Kohleneisen so vollständig, dass auch aller Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrennt und so bestimmt werden kann.

Wird kohlenstoffhaltendes Eisen mit Silberchlorid, mit Kupfer- oder Eisenchlorid zusammengebracht, so entsteht metallisches Silber, Kupferchlorür oder Eisenchlorür und auf der andern Seite geht das metallische Eisen in Eisenchlorür über, während aller Kohlenstoff desselben neben Kiesel und verschiedenen Metallen in Rückstand bleibt.

Man bringt einen Kuchen von geschmolzenem Chlorsilber mit glatter Oberfläche (etwa 10 Grm.) in ein Gefäss mit Wasser (zweckmässig ist ein Zusatz von etwas Kochsalz), legt dann 1 bis 1,5 Grm. Eisen in einigen Stückchen auf das Chlorsilber, schliesst das Gefäss so gut wie möglich gegen die Luft ab, und überlässt das Ganze einige Wochen sich selbst, wonach auf dem Kuchen reducirten Silbers sich zerreibliche unreine Kohle findet, während das Eisen als Eisenchlorür gelöst ist. Hat sich in Folge von Luftzutritt etwas basisches Eisenchlorid ungelöst abgeschieden, so setzt man nun ein wenig verdünnte Säure zu, das basische Salz zu lösen.

Die Lösung des Eisens durch geschmolzenes Chlorsilber ist eine sehr langsame. Gurlt [1]) bringt daher das zerkleinerte Eisen in einem Glaskolben mit dem vier- bis fünffachen Gewicht frisch gefällten gut ausgewaschenen Chlorsilbers und reiner concentrirter Salmiaklösung zusammen, und digerirt 10 bis 14 Tage, wonach alles Eisen gelöst ist; die Flüssigkeit wird mit etwas Salzsäure versetzt, um alles Eisenchlorid zu lösen, und dann filtrirt, worauf Kohle mit Kieselerde, Silber u. s. w. zurückbleiben, die in der später anzugebenden Weise getrennt werden.

Zweckmässig ist die Anwendung von Kupferchlorid [2]). Man übergiesst etwa 5 bis 10 Grm. feingepulvertes Eisen mit einer nicht concentrirten Lösung von säurefreiem Kupferchlorid in Wasser; es schlägt sich metallisches Kupfer nieder unter Bildung von Eisenchlorür; die Umsetzung kann, nach Berzelius, durch Erwärmung auf 40° bis 50° C. beschleunigt werden (nach Karsten ist die Erwärmung zu vermeiden); wenn der Niederschlag mit einem Glasstab keine harten Stückchen von Eisen mehr erkennen lässt, so giesst man die Lösung ab, und übergiesst den Rückstand mit einer concentrirten und mit Salzsäure versetzten Lösung von Kupferchlorid, um durch Digeriren das Kupfer in Kupferchlorür zu verwandeln; sobald dieses vollständig gelöst ist, wird die Flüssigkeit durch ein unten in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr filtrirt, dessen Oeffnung mit einer Schicht von mit Säure behandeltem und ausgeglühtem Asbest (oder mit Platinschwamm) so weit verstopft ist, um alle nicht gelösten Theile zurück zu halten; es bleibt hier auch unreine Kohle zurück, deren Gewicht man erfährt, wenn die Röhre mit dem Asbest vor und nach dem Versuch bei 120° bis 130° C. getrocknet und gewogen war. Statt des Kupferchlorids lässt sich, nach Fuchs, auch Eisenchlorid anwenden, nur muss dann die freie Säure mit kohlensaurem Kalk oder etwas Soda vorher neutralisirt sein. Das sich

---

[1]) Polyt. Centralbl. 1856, S. 378; Chem. Centralbl. 1856, S. 839.
[2]) Berzelius, Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 42.

hier mit der Kohle abscheidende basische Eisensalz wird durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder mit verdünntem Eisenchlorid gelöst.

Man kann auch das feingepulverte Eisen mit Wasser auf einer flachen Schale der Luft aussetzen, so aber, dass die Masse hinreichend befeuchtet nicht ganz eintrocknet; das Eisen oxydirt sich hier; das gebildete Eisenoxydhydrat lässt sich abschlämmen, worauf das zurückgebliebene metallische Eisen sich leichter oxydirt; ein Zusatz von etwas Chlornatrium erleichtert das Rosten. Sobald die ganze Masse gerostet ist, übergiesst man das gebildete Eisenoxyd mit verdünnter Salzsäure, um es zu lösen, und filtrirt dann die rückständige unreine Kohle wie angegeben (Berthier [1]).

Man kann auch das Eisen ohne Verlust an Kohlenstoff durch Salpetersäure oxydiren, wenn man das Eisen zuerst mit Wasser übergiesst, und dann wässerige Salpetersäure zusetzt, die aber weder Chlor noch salpetrige Säure enthalten darf; die Flüssigkeit erwärmt sich, besonders wenn die Lösung durch Umrühren beschleunigt wird; ist die Lösung ziemlich concentrirt, so giesst man sie ab, und übergiesst den Rückstand mit neuen Mengen Wasser und wässeriger Säure; man lässt die trübe gelbliche Lösung, welche salpetersaures Ammoniak und Eisen enthält, absetzen, und filtrirt dann wie angegeben (Berzelius [2])).

Man kann auch das Eisenpulver in einem Strom trockenen Chlorgases erhitzen, in ähnlicher Weise und in einem ähnlichen Apparat wie bei der Analyse mancher Schwefelmetalle (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 444). Hierbei ist es wichtig, dass das Chlor absolut frei von Luft sei, weil sonst durch den Sauerstoff derselben etwas Kohle verbrannt wird.

Statt Chlor kann man auch Brom oder Jod anwenden, und die beiden letzteren lassen sich auch auf nassem Wege benutzen. Morfitt und Booth [3]) übergiessen das nicht zerkleinerte Metall mit etwas Wasser, setzen Jod zu (auf 1 Grm. Eisen etwa 5 Grm. Jod) und lassen in der Kälte stehen, wo nach 5 bis 6 Stunden die Einwirkung vollendet ist; man giesst ab, bringt auf den Rückstand noch Jod mit Wasser, wenn etwa Eisen vorhanden ist und filtrirt zuletzt. Es ist hier wesentlich, dass nicht zu viel Wasser genommen werde und das Jod nicht zu lange einwirke, weil sonst Kohlenstoff verloren geht; ebenso findet durch zu feine Vertheilung des Metalls oder durch Erwärmung leicht ein Verlust von Kohlenstoff statt. Die nach dem Abfiltriren des Jodeisens auf dem Filter bleibende Kohle wird zuletzt mit heissem Wasser, dann mit Salzsäure und zuletzt nochmals mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand gewogen.

Werden 2 Grm. feinzerriebenes Eisen mit 4 Grm. reinem Braunstein und mit 40 bis 50 C.C. Salzsäure (gleiche Volume concentrirter Säure und Wasser) übergossen, so lösen Metalle und Braunstein sich unter Wärmeentwickelung, aber unter geringer Ga entwickelung; Kobell meint, dass dieses Verfahren zur Abscheidung des Kohlenstoffs benutzt werden könne.

Die nach einer dieser Methoden erhaltene Kohle ist nun nicht reiner Kohlenstoff, sondern enthält noch stwas Eisen, namentlich Kieselsäure (Siliciumoxyd, s. unten) beigemengt; man bestimmt den reinen

---

[1]) Annal. des mines [3.] T. III, p. 209. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 121.
[3]) Chem. Gaz. 1853. No. 263, p. 358; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 30.

Kohlenstoff darin entweder durch den Gewichtsverlust der trockenen Substanz beim Glühen an der Luft, oder man wägt ihn in der Form von Kohlensäure. Die Bestimmung des Kohlenstoffs als Kohlensäure giebt immer etwas weniger, als wenn die Menge durch den Glühverlust bestimmt wird, weil die Kohle nicht nur Kohlenstoff, sondern auch etwas Wasserstoff enthält. Bei der Bestimmung durch den Gewichtsverlust trocknet man den kohligen Rückstand zuerst bei 120° bis 130° C. und erhitzt dann einen Theil desselben, der vom Filter weder Asbest (Platin) noch Papier beigemengt enthält, in einem Platintiegel, besser in einem Nachen oder Schiffchen von Porcellan oder Platin in einem Strom von Luft oder Sauerstoff zum heftigen Glühen, bis im Rückstand keine schwarze Kohlentheilchen mehr zu bemerken sind; der Gewichtsverlust giebt den Kohlenstoffgehalt. Man kann statt dessen die unreine Kohle wie bei den organischen Analysen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd gemengt verbrennen, oder für sich in einer mit Kupferoxyd gefüllten Röhre im Sauerstoffstrom erhitzen; die so erhaltene Kohlensäure wird wie bei der Elementaranalyse in einem Kaliapparat aufgefangen, und durch die Gewichtszunahme der Lauge bestimmt. Aus der Kohlensäure berechnet sich der Kohlenstoff.

Deville[1]) scheidet aus dem Eisen den reinen Kohlenstoff ab, indem er das zerkleinerte Eisen in einem Platinschiffchen in einem Strom von reinem Chlorwasserstoffgas bis zum Rothglühen erhitzt; dem Chlorwasserstoffgas darf aber keine Luft beigemengt sein, man leitet es daher zuerst durch eine hellglühende mit leichter Kohle gefüllte Porcellanröhre. Durch die Einwirkung von glühendem Chlorwasserstoffgas auf Eisen werden alle Bestandtheile des Eisens in flüchtige Chloride verwandelt, nur Kohle bleibt zurück, und wird dann gewogen. Enthält das Chlorwasserstoffgas etwas Luft beigemengt, so bleibt der Kohle etwas Kieselsäure beigemengt; es bildet sich dann aber vielleicht auch etwas Kohlensäure.

Nach den oben angegebenen Methoden wird der Kohlenstoff bestimmt, nachdem zuerst das Eisen mehr oder weniger vollständig davon getrennt ist. Man kann nun aber auch durch vollständige Oxydation des zerkleinerten Eisens unmittelbar das Eisen zu Eisenoxyd, und zugleich allen Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrennen und so bestimmen. Regnault[2]) bringt in eine 10″ bis 12″ lange Verbrennungsröhre etwa 50 bis 60 Grm. chromsaures Blei, mengt dieses mit 5 Grm. chlorsaurem Kali und bringt von dieser Mischung 1″ bis 2″ zuerst in die Verbrennungsröhre, darauf das übrige Gemenge der beiden Salze, nachdem es zuerst mit 5 Grm. feinem Eisenpulver sorgfältig gemischt ist, worauf man mit 12 bis 16 Grm. chromsaurem Blei den Mischungsmörser nachspült, und den vorderen Theil der Röhre füllt. Man verfährt nun ganz wie bei der organischen Analyse; erhitzt die Röhre von vorn nach hinten fortschreitend allmälig der ganzen Länge nach zum Glühen, und leitet die entweichenden Gase zuerst durch Chlorcalcium, dann durch den Kaliapparat, dessen Gewichtszunahme die Menge der Kohlensäure giebt.

Bromeis[3]) mengt 3 Grm. Eisenfeile mit 40 bis 50 Grm. geschmolzenem chromsauren Kalk und 6 Grm. chlorsaurem Kali.

Es ist wesentlich, das Eisen mit hinreichend chromsauren Salz zu

---

[1]) Compt. rend. T. LI, p. 938; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 121.
[2]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXX, p. 107; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 352. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 245.

mengen, weil sonst beim Erhitzen leicht eine Verpuffung in der Röhre stattfindet, indem das fein vertheilte und mit nicht zu viel sauerstoffreichen Salzen gemengte Eisen, an einem Punkte hinreichend erhitzt, schnell der ganzen Masse nach abbrennt. Statt chromsaures Blei kann man ein Gemenge von gleichen Theilen Bleiglätte und saurem chromsauren Kali nehmen, welches zuerst zusammengeschmolzen und dann gepulvert wird.

Statt mit chromsaurem Blei und chlorsaurem Kali kann das Eisen auch durch Erhitzen mit Kupferoxyd im Sauerstoffgasstrom verbrannt werden, doch kann hierbei leichter etwas Kohlenstoff der Oxydation entgehen.

Nach Mulder[1]) oxydirt chromsaures Blei und chlorsaures Kali den Kohlenstoff des Eisens nicht vollständig; er füllt eine lange Verbrennungsröhre zu $^2/_3$ mit in Sauerstoff ausgeglühtem Sand, bringt darüber ein Gemenge von Eisenfeile und gereinigtem Bimsstein, dann nach einem Asbestpfropf eine Schicht Kupferoxyd und dann wieder einen Asbestpfropf. Der Sand hat den Zweck, die Temperatur zu erhöhen und so die Verbrennung vollständiger zu machen. Mulder giebt an, dass er von demselben Eisen so 5,1 bis 5,3 Kohlenstoff, nach Regnault's Methode nur 3,8 Kohlenstoff erhalten habe.

Brunner[2]) oxydirt den Kohlenstoff auf nassem Wege durch ein Gemenge von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure zu Kohlensäure, indem sich hierbei kein Wasserstoff (oder Kohlenwasserstoff) entwickelt, so lange noch freie Chromsäure vorhanden ist; er nimmt auf 2 Grm. zerkleinertes Gusseisen 12 Grm. saures chromsaures Kali, 16 Grm. Schwefelsäure und 60 Grm. Wasser; das Ganze wird in einer Retorte allmälig zum Sieden erhitzt; dabei ist die Vorrichtung so getroffen, dass die sich condensirende Flüssigkeit in die Retorte zurückfliesst; die entweichenden Gase werden zuerst getrocknet, und dann die Kohlensäure in einem passenden Kaliapparat aufgefangen und gewogen. Die in der Retorte enthaltene Flüssigkeit enthält noch unzersetzte Kohle, sie wird daher verdünnt, die klare Lösung abgegossen, und der Rückstand nochmals mit 5 Grm. doppelt - chromsaurem Kali, 27 Grm. Schwefelsäure und 2 Grm. Wasser in der angegebenen Weise behandelt, wodurch dann aller Kohlenstoff vollständig zu Kohlensäure oxydirt wird.

Der Kohlenstoff kann endlich auch auf galvanischem Wege aus dem Eisen abgeschieden werden, wenn das zu untersuchende Eisen als positive Elektrode in verdünnte Salzsäure gebracht wird, in der Weise, dass man das Eisenstückchen in eine Platinpincette einspannt, und so in die Säure bringt, dass die Platinspitzen nicht mehr eintauchen, weil sonst hier sich auch Eisen lösen und Kohle zurückbleiben würde, welche zwischen Eisen und Platin eingelagert die Leitung des Stromes unterbrechen würde. Der Strom darf nur schwach sein, damit sich gleichmässig Eisenchlorür bilde; ist der Strom zu stark, so wird das Eisen sogleich passiv und es findet dann statt Lösung des Eisens Abscheidung von Chlor und Oxydation von Kohlenstoff statt; dadurch dass man die Elektroden weiter von einander rückt oder näher zusammenbringt, lässt sich der Process leicht reguliren (Weyl[3]).

---

[1]) Scheik. Ondenz. III. deel, 1. stuk, p. 1; Chem. Centralbl. 1861, S. 46; Polyt. Centralbl. 1861, S. 555. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCV, S. 379; Pharm. Centralbl. 1855, S. 627. — [3]) Pogg. Annal. Bd. CXIV, S. 507.

Diese Art der Kohlenstoffbestimmung hat nur den Vortheil, dass das Eisen vorher nicht zerkleinert zu werden braucht.

2) Bestimmung des Graphits oder mechanisch eingemengten Kohlenstoffs. Man bezeichnet als beigemengten und unverbundenen Kohlenstoff den Theil desselben, welcher beim Auflösen von Eisen in wässerigen Säuren sich nicht löst, und daher zurück bleibt, gemengt mit Kieselsäure, zum Theil mit moderartiger Kohle, etwas Eisen u. a. m. Dieses Verhalten führt auf die Methoden zur Bestimmung des Graphits. Wird das gepulverte Eisen mit wässeriger Salzsäure behandelt, zuletzt unter Erwärmung, so bleibt der nicht verbundene Kohlenstoff gemengt mit flüssigem Kohlenwasserstoff, vielleicht auch mit humusartigen Kohlenstoffverbindungen zurück.

Nach Bromeis bleibt nach mehrtägigem Erhitzen des in Säuren nicht löslichen Rückstandes von Eisen mit überschüssiger Salzsäure nur Graphit zurück. Man sammelt diesen Niederschlag auf einem gewogenen Filter von Asbest (oder Platinschwamm) in der oben angegebenen Weise, bestimmt das Trockengewicht und darauf den Gewichtsverlust des Niederschlages beim Glühen an der Luft; dieser wird als Graphit berechnet (Bromeis).

Es ist jedoch richtiger, den nach dem Digeriren von Eisen mit Salzsäure (von 1,1 specif. Gewicht) bleibenden ausgewaschenen Rückstand mit Kalilauge (von 1,29 specif. Gewicht) zu digeriren, um Kieselerde und Humussubstanzen zu lösen, dann erst mit Wasser, danach mit heisser Salzsäure und zuletzt mit heissem Wasser auszuwaschen und nach dem Trocknen zu wägen, worauf der Gewichtsverlust beim Glühen an der Luft als Graphit zu berechnen ist (Morfitt und Booth).

Buchner[1]) behandelt den beim Auflösen von Eisen in mässig concentrirter Salzsäure bleibenden Rückstand nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser, mit Kalilauge, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether, um alle humusartigen Stoffe zu entziehen; der Glühverlust des so gereinigten und getrockneten Niederschlages ist der Graphit.

Wird das gepulverte Eisen, wie oben angegeben (S. 582), nach Gurlt mit frisch gefälltem Silberchlorid und Salmiaklösung digerirt, so bleibt nach dem Auflösen des Eisens ein Rückstand, der nach dem Abwaschen mit Cyankalium (zur Entfernung von Chlorsilber) erst mit Aetzlauge (welche Kieselsäure und den gebundenen Kohlenstoff löst), dann mit Salpetersäure (zum Lösen des Silbers) behandelt wird, worauf Graphit zurückbleibt, welcher gewogen und dann an der Luft verbrannt wird, um den Gehalt an nicht verbrennlichen Theilen darin zu erkennen und zu bestimmen.

Statt durch Glühverlust kann der Kohlenstoff des Graphits auch durch Verbrennung in Sauerstoff und Kohlensäure verwandelt (nach einer der oben unter 1) beschriebenen Methoden), und so bestimmt werden.

Man kann zur Abscheidung von Graphit das Eisen auch mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen, doch muss man namentlich im letzten Falle den Rückstand mit Kalilauge behandeln zur Entfernung der aus der Verbindung abgeschiedenen Kohle.

3) Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs. Der mit dem Eisen wirklich verbundene Kohlenstoff geht beim Auflösen des Me-

---

[1]) Bericht d. Wien. Akad. Bd. XXV, S. 231; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 364; Chem. Centralbl. 1858, S. 41.

talls in Salzsäure meistens in flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen über, welche mit dem Wasserstoff entweichen, diesem den übeln Geruch ertheilend; ein Theil bleibt aber theils flüssig theils fest dem Graphit beigemengt zurück. Bei dem Lösen von kohlenstoffhaltendem Eisen mittelst Chlorsilber, Kupfer- oder Eisenchlorid bleibt, wie oben angegeben, aller Kohlenstoff zurück; beim Behandeln mit Kalilauge löst der Theil desselben, welcher mit Eisen verbunden war, sich auf, neben Kieselerde, durch Uebersättigung mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Auswaschen, wird Kieselsäure und Kohlenstoff erhalten; beim Glühen an der Luft verbrennt der letztere, und seine Menge wird durch den Gewichtsverlust genauer nach Art der organischen Elementaranalyse ermittelt.

Gewöhnlich wird der gebundene Kohlenstoff nicht direct bestimmt, sondern ergiebt sich aus der Gewichtsdifferenz zwischen dem gesammten Kohlenstoff (1) und dem Graphit (2).

4) Bestimmung des Siliciums. Der beim Auflösen von Eisen mittelst Silber-, Kupfer- oder Eisenchlorid bleibende Rückstand enthält alles Silicium theils als Kieselsäure theils als Siliciumoxyd; beim Glühen an der Luft bleibt es als Kieselsäure zurück. Wird Eisen in Salzsäure, besser in Salpetersäure (weil sonst mit Wasserstoff sich auch etwas Siliciumwasserstoff entwickelt) gelöst, dann zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Zusatz von etwas Salzsäure wieder gelöst, so bleibt im Rückstand Kohle neben Kieselsäure; die erstere kann durch hinreichendes Glühen an der Luft zerstört werden, wo dann Kieselsäure bleibt. Da der Rückstand leicht auch etwas Kohle und Schlacke und andere Substanzen beigemengt enthalten kann, so wird er zur Bestimmung der reinen Kieselsäure mit Kalilauge (von 1,1 specif. Gewicht nach Morfitt und Booth) behandelt, welche die Kieselsäure löst, die dann durch Uebersättigen mit Salzsäure, Eindampfen und Auswaschen rein erhalten wird. Die Kieselsäure kann aus dem in Säure nicht löslichen Rückstand des Eisens auch durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron wie bei der Analyse der Silicate erhalten werden; nur würde hierbei auch die Schlacke zerlegt.

Caron glüht zur Bestimmung des Siliciums das gepulverte Eisen in einem Platinschiffchen oder einem Porzellanrohr in einem Gemenge von Chlorwasserstoff und Luft; während Kohlensäure und Eisenchlorid sich verflüchtigen, bleibt Kieselsäure zurück, gemengt mit den Oxyden von Titan, Aluminium, Calcium u. s. w., wenn diese Metalle im Eisen enthalten waren.

Auch in dem Rückstand, welcher bei der Bestimmung der Kohlensäure durch Verbrennen von Eisenfeile in einem Porcellanschiffchen im Sauerstoffstrom bleibt, findet sich alles Silicium als Kieselsäure und lässt sich darin bestimmen, wenn man denselben mit concentrirter Salzsäure befeuchtet zur Trockne verdunstet und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei Kieselsäure zurückbleibt.

5) Bestimmung des Stickstoffs. Dass Stickstoff zuweilen im Kohlenstoff-Eisen häufig enthalten sei, lässt sich kaum noch bezweifeln; ob mit dem Kohlenstoff oder mit Eisen verbunden oder mit Silicium oder Titan, ist nicht ermittelt; bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher es sich mit diesen beiden Körpern verbindet, ist das letztere nicht unwahrscheinlich; Schafhäutl[1]) hatte zuerst die Gegenwart von Stick-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCI, S. 409.

stoff im Eisen behauptet und angegeben, dass seine Menge selbst auf 0,6 bis 1,2 Proc. steige; Marchand [1]) fand ihn nicht immer und höchstens 0,02 Proc., oft viel weniger; eine gleiche Menge fand in neuerer Zeit Fremy [2]), nach dessen Ansicht er einen wesentlichen Bestandtheil des Stahls ausmacht. Bouis [3]) fand ihn auch im weichen Eisen und im weissen, aber nicht im grauen Roheisen.

Zum Nachweisen des Stickstoffs genügt es, nach Marchand, das gepulverte Eisen mit ganz reinem ölfreien und gut getrocknetem Kalium in einer luftfreien Atmosphäre von Wasserstoff zu glühen, die Masse giebt dann nach dem Lösen auf Zusatz von Eisenoxyduloxydsalz und Uebersättigen mit Salzsäure einen Bodensatz von Berlinerblau. Bei Gegenwart von Luft würde sich aber auch auf Kosten des atmospärischen Stickstoffs Cyanmetall bilden, daher man durch Ausschluss von Luft sich vor Täuschung zu hüten hat.

Nach Fremy verwandelt sich der Stickstoff des Eisens beim Glühen im reinen Wasserstoff in Ammoniak und kann so erkannt werden.

Schafhäutl erhitzt zur Bestimmung des Stickstoffs das gepulverte Eisen mit dem sechsfachen Gewicht eines Gemenges von Aetzkalk und Baryt, und fängt das sich entwickelnde Ammoniak in Salzsäure auf, wonach seine Menge wie gewöhnlich als Platinsalmiak bestimmt wird.

Das Eisen mit Kupferoxyd in einer Atmosphäre von Kohlensäure zu verbrennen, und den sich dabei entwickelnden Stickstoff, nach Dumas' Methode zur Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen (s. Bd. I, S. 875), dem Volumen nach zu bestimmen, kann bei einem so stickstoffarmen Körper ein genaues Resultat nicht geben. Ueberdies verhindert das gebildete Eisenoxyd leicht eine vollständige Verbrennung des metallischen Eisens, und so die Abscheidung von allem Stickstoff. Boussingault [4]) verbrennt daher das gepulverte Eisen in Zinnoberdampf, wodurch das Eisen vollständig in Schwefeleisen übergeht, und aller Stickstoff gasförmig abgeschieden wird. Boussingault fand nach dieser Methode im Gussstahl 0,057, im weichen Eisen 0,12 und 0,068 Proc. Stickstoff.

Wird Eisen in Wasserstoff geglüht, so entweicht Ammoniakgas, um so mehr je länger man erhitzt; die Umwandlung scheint aber nur auf der Oberfläche des Metalls vor sich zu gehen, sie ist unvollständig und nicht zur quantitativen Bestimmung geeignet.

Wird Eisen in Säure gelöst, so findet sich Ammoniak in der Lösung; durch Kochen derselben mit reinem Kalkhydrat, und Einleiten der Dämpfe in verdünnte Säure erhält man Ammoniaksalz, dessen Menge sich durch Titriren oder in gewöhnlicher Weise bestimmen lässt. Boussingault fand nach diesem Verfahren in zwei Stahlsorten 0,04 und 0,007 Proc., in Eisendraht 0,004 bis 0,007 Stickstoff. Der beim Auflösen in Säure bleibende kohlige Rückstand enthält wahrscheinlich auch noch Stickstoff, dessen Menge nicht bestimmt ward, durch Glühen mit Natron-Kalk aber leicht ermittelt werden könnte.

Wenn man zu dieser Stickstoffbestimmung Kali- oder Natronhydrat

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 351. — [2]) Compt. rend. T. LII, p. 321, 415, 626, 998 et 1162. — [3]) Compt. rend. T. LII, p. 1195; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 360. — [4]) Compt. rend. T. LII, p. 1008 u. 1249, T. LIII, p. 5; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 362 u. 365.

nimmt, so muss es absolut frei von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen sein, weil sich durch Reduction dieser Säuren beim Schmelzen mit Alkali sonst auch Ammoniak bilden, und also ein Ueberschuss davon erhalten würde.

6) Bestimmung des Schwefels. Durch Behandeln mit Salpetersäure oder Königswasser lässt sich der Schwefel des Eisens vollständig in Schwefelsäure verwandeln; die Menge desselben ist aber auch bei sehr rothbrüchigem Eisen zu gering, um sich so genau bestimmen zu lassen. Es ist daher zweckmässiger, den Schwefel durch Auflösen des Eisens in Schwefelwasserstoff zu verwandeln, und diesen durch Einleiten in eine passende Metalllösung in unlösliches Schwefelmetall zu verwandeln. Man löst daher etwa 10 Grm. Eisen (bei reinem Eisen 20 bis 30 Grm.) langsam in reiner Salzsäure (die natürlich weder schweflige Säure noch Chlor enthalten darf) und leitet das sich gleichmässig entwickelnde Gas durch eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Silbernitrat, die in einem Liebig'schen Kugelapparat enthalten ist (Berzelius). Oder man nimmt einige mit einander in Verbindung stehende Absorptionsflaschen, die mit einer Lösung von Kupferchlorid (H. Rose) oder von esssigsaurem Blei (letztere mit Essigsäure versetzt) gefüllt sind. Es scheidet sich Schwefelmetall ab, das nach dem Abwaschen und Trocknen gewogen wird. 100 Schwefelsilber sind = 12,91 Schwefel, 100 Schwefelblei = 13,45 Schwefel. Die Rechnung ergiebt hier aber den Schwefelgehalt nicht genau, weil auch andere Verbindungen (von Arsen, Phosphor u. a.) sich mit dem Schwefelmetall abscheiden können, und weil andererseits das Schwefelmetall sich beim Trocknen an der Luft theilweise oxydiren kann. Es ist daher besser das abgeschiedene Schwefelmetall mit Salpetersäure zu oxydiren, und durch Barytsalz die Schwefelsäure aus der sauren Lösung zu fällen.

Henry schmilzt 50 Grm. Eisenfeile mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron, löst die Masse in verdünnter Salzsäure, wo Kieselsäure zurückbleibt, und fällt dann aus der sauren Lösung die Schwefelsäure mit Barytsalz (wo Phophorsäure und Arsensäure gelöst bleiben, wenn sie vorhanden waren).

7) Bestimmung des Phosphors. 5 bis 10 Grm. Eisen werden in der Wärme in Salpetersäure oder Königswasser gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft, der trockene Rückstand wird mit dem drei- bis vierfachen kohlensauren Alkali gemengt und geschmolzen; man weicht in Wasser auf und filtrirt; die Lösung wird mit Salzsäure übersättigt, zur Abscheidung der Kieselsäure abgedampft, dann in Wasser gelöst, und aus dem Filtrat (in welchem zuerst auch die Schwefelsäure bestimmt werden kann, dann aber der überschüssige Baryt entfernt werden muss) die Phosphorsäure als Magnesia-Ammoniakphosphat gefällt.

Enthielte die Lösung auch Thonerde, so müsste zuerst Weinsäure zugesetzt werden, um dieses Oxyd gelöst zu erhalten.

Oder man versetzt die reducirte Eisenlösung mit wenig Chlorwasser oder unterchlorigsaurem Natron, um etwas Eisenoxyd zu bilden, mischt überschüssiges essigsaures Natron hinzu und kocht, um basisches Eisenoxydphosphat abzuscheiden, welches dann durch Schwefelammonium oder durch Schmelzen mit Alkali zersetzt wird.

Man kann auch die salpetersaure Lösung des Eisens mit kohlensaurem Natron in der Kälte fällen, wobei sich alles phosphorsaure

Eisen niederschlägt, welches dann nach dem Auswaschen mit kohlensaurem Alkali geschmolzen und wie angegeben behandelt wird.

Oder man reducirt das Eisenoxydsalz, welches durch Lösen des Metalls in Salpetersäure oder Königswasser erhalten wurde, mit schwefligsaurem Natron, setzt dann wenig Eisenchlorid hinzu, sättigt in der Kälte mit kohlensaurem Natron, so dass beim Erhitzen phosphorsaures Eisenoxyd niederfällt, in dem nun nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali die Phosphorsäure in der angegebenen Weise bestimmt wird (Otto).

Oder man schmilzt die Eisenfeile von vornherein mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, und verfährt wie bei Bestimmung der Schwefelsäure angegeben, wo dann in der von Kieselsäure befreiten Flüssigkeit, unmittelbar oder nach Abscheidung der Schwefelsäure, die Phosphorsäure bestimmt werden kann.

Eggertz[1]) dampft die Lösung von 1 Grm. Eisen in 15 Grm. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. zur Trockne, befeuchtet mit Säure und löst in Wasser, so dass das Filtrat 15 CC. beträgt, welches dann mit 12,5 CC. Molybdänsäurelösung[2]) vermischt wird; bei 40° C. bildet sich in einigen Stunden ein Niederschlag, der auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser, das 1 Proc. Salpetersäure enthält, ausgewaschen und bei 95° C. getrocknet wird; 100 Thle. des trockenen Niederschlags entsprechen 1,62 Phosphor.

Ullgren[3]) bringt die zum Syrup verdampfte Lösung des Eisens in Säure in eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium und kieselsaurem Kali (auf 1 Grm. Eisen 5 Grm. Schwefelkalium und 1 Grm. Kalisilikat), die Lösung wird abfiltrirt und mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd digerirt, der Niederschlag wird mit einer verdünnten Lösung von einfach kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen, worauf das Filtrat abgedampft und mit Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure behandelt wird; aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird nach Zusatz von Weinsäure die Phosphorsäure durch schwefelsaures Magnesia-Ammoniak gefällt.

8) Bestimmung des Arsens. Da Arsen einen so gewöhnlichen Bestandtheil der Eisenerze ausmacht, so kann es nicht auffallen, dass dieses Element sich auch nicht selten im Eisen findet. Löst man solches Eisen in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so soll sich dennoch kein Arsenwasserstoff bilden, sondern nur Arsensäure (H. Rose), welche, wenn die Auflösung kalt geschah, gelöst bleibt, in der Wärme aber aus nicht zu saurer Lösung als basisch-arsensaures Eisenoxyd niederfällt, daher bei heiss dargestellten Lösungen häufig in dem kohligen Rückstand bleibt.

Wird Eisen in Salpetersäure oder Königswasser gelöst, so kann man das Arsen aus der filtrirten Lösung nach der Reduction des grössten Theils des Eisenoxyds durch Erhitzen in gleicher Weise wie die Phosphorsäure und mit derselben gleichzeitig als arsensaures Eisenoxyd fällen, und aus diesem Niederschlag mit Schwefelammonium lö-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 496; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 283. — [2]) 1 Thl. Molybdänsäure in 4 Thln. Ammoniak gelöst, und die rasch filtrirte Flüssigkeit in 15 Thle. Salpetersäure gegossen, worauf man die Lösung absetzen lässt. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. III, S. 33; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 352.

sen, worauf das Filtrat nach Zusatz von Säure mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Schwefelarsen giebt.

Oder man löst das Eisen in Salzsäure mit Zusatz von etwas Salpetersäure, um alles Arsen zu lösen, behandelt das Filtrat mit schwefligsaurem Natron zur vollständigen Reduction des Eisenchlorids, und fällt dann nach Verjagen aller schwefligen Säure mit Schwefelwasserstoff unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln, wo jetzt Arsensulfid (nebst Kupfer- und Bleisulfuret) sich abscheidet.

Das Arsen bleibt, zuweilen wenigstens, zum Theil in dem beim Lösen des Eisens bleibenden kohligen Rückstande, der also jedenfalls auf Arsen zu untersuchen ist, indem man ihn mit Schwefelammonium digerirt, und das Filtrat dann mit Säure versetzt, um Schwefelarsen zu fällen. Oder man schmilzt den kohligen Rückstand nach dem Trocknen mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron und fällt aus der Lösung der geschmolzenen Masse nach dem Neutralisiren mit Säure die Arsensäure als arsensaures Magnesia-Ammoniak, oder auch nach Entfernung der Salpetersäure mit Schwefelwasserstoff.

Man kann auch gleich, wie zur Bestimmung von Schwefel oder Phosphor, das Eisenpulver mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron schmelzen und, wie oben angegeben, Kieselsäure und Schwefelsäure abscheiden, worauf die Arsensäure dann durch Schwefelwasserstoff gefällt oder als Ammoniak-Magnesiasalz abgeschieden werden kann.

9) Bestimmung von Mangan, Kobalt, Nickel, Zink. Um diese Metalle zu finden, kann man die Lösung des Eisens in Salpetersalzsäure in der Kälte mit festem kohlensauren Natron versetzen, es fällt Eisenoxydhydrat nieder, während die anderen Metalle gelöst bleiben. Diese Trennung ist aber sehr unvollkommen; besser ist die Lösung des Eisens in Salzsäure mit chlorsaurem Kali in Perchlorid zu verwandeln, dann mit Ammoniak zu neutralisiren und mit bernsteinsaurem Ammoniak zu fällen; das Filtrat enthält dann Mangan, Nickel, Kobalt und Zink. Statt mit bernsteinsaurem Salz kann die Eisenchloridlösung auch mit kohlensaurem Baryt gefällt werden; der Niederschlag enthält dann Eisenoxyd mit Phosphorsäure und Arsensäure, während die genannten Metalle gelöst sind, und in gewöhnlicher Weise nachgewiesen und bestimmt werden können.

10) Bestimmung von Kupfer und Blei. Der wie oben angegeben, aus der Eisenoxydullösung durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag enthält möglicherweise auch Spuren dieser beiden Metalle; Einfach-Schwefelkalium zieht aus dem Niederschlag alles Arsen; der Rückstand, mit Salpetersäure oxydirt und dann mit Schwefelsäure behandelt, giebt unlösliches Bleisulfat und lösliches Kupfersalz.

11) Bestimmung von Aluminium. Dieses Metall geht beim Auflösen des Eisens in Thonerde über und fällt aus der Eisenoxydlösung durch Ammoniak oder kohlensauren Baryt nieder. Durch Behandeln mit kaustischem Kali lässt die Thonerde sich nur unvollständig vom Eisenoxyd trennen. Besser wendet man eine Eisenoxydullösung an (hat man Eisenoxydlösung, so wird sie durch Zusatz von schwefligsaurem Natron zuerst reducirt), und neutralisirt mit kohlensaurem Natron, wo alle Thonerde niederfällt. Oder man erhitzt das Eisen mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron (oder Eisenoxyd mit kohlensaurem Alkali) bis zum Schmelzen, und laugt mit Wasser aus; es löst sich Thonerde nebst Kieselsäure, die man in der gewöhn-

lichen Weise trennt. Die so erhaltene Thonerde enthält aber möglicher Weise Phosphorsäure, welche sich in der angesäuerten Lösung durch saures molybdänsaures Ammoniak erkennen und scheiden lässt, oder man trennt beide nach der unter Phosphorsäure (1. Aufl. Bd. VI, S. 434) beschriebenen Methode.

12) Bestimmung von Magnesium, Calcium und den Alkalimetallen. Diese Metalle bleiben in der Lösung, nachdem das Eisenoxyd durch kohlensaures Natron, bernsteinsaures Ammoniak oder kohlensauren Baryt abgeschieden ist; sie können hier in gewöhnlicher Weise erkannt und bestimmt werden. Handelt es sich um Ermittelung der Alkalimetalle, so darf natürlich nicht mit kohlensaurem Natron gefällt sein.

13) Bestimmung von Chrom, Vanadium, Titan, Molybdän und Wolfram. Diese Metalle finden sich namentlich in dem schwarzen beim Auflösen des Eisens in verdünnten Säuren zurückbleibenden Niederschlage, und können darin oder unmittelbar in dem Eisenchlorür aufgesucht werden.

Um Chrom und Vanadin aufzufinden, wird eine grosse Menge Eisenpulver mit 12 Thln. salpetersaurem und 1 Thl. kohlensaurem Natron geschmolzen; die Schmelze (welche auch Kieselsäure, Phosphorsäure und Arsensäure enthält) wird nur so weit mit Salpetersäure versetzt, dass sie noch schwach alkalisch reagirt, aber keine salpetrige Säure frei wird (welche Chrom- und Vanadinsäure reduciren würde); die Lösung wird dann mit Chlorbarium gefällt, der Niederschlag wird ausgewaschen und dann mit Schwefelsäure zersetzt; die Lösung mit Ammoniak gesättigt eingedampft, worauf man ein Stück Salmiak hineinstellt, wodurch vanadinsaures Ammoniak als gelbes oder weisses Krystallpulver gefällt wird, während das chromsaure Salz gelöst bleibt. Das vanadinsaure Ammoniak giebt mit einer concentrirten Salmiaklösung unter Zusatz von etwas Weingeist abgewaschen, vanadinsaures Ammoniak, welches beim Erhitzen an der Luft schwarzrothe Vanadinsäure giebt, deren Menge bestimmt wird.

Nach Sefström lässt sich die Vanadinsäure (und Chromsäure) auch aus der gelösten Schmelze nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure durch Bleisalz abscheiden, welches Salz nach dem Auswaschen mit starkem Alkohol und Salzsäure gekocht wird; die so erhaltene blaue Lösung von Vanadiumoxyd (und Chromoxyd) wird nach dem Abdampfen durch Salpetersäure oder durch Einleiten von Chlorgas oxydirt, dann mit Kalilauge versetzt und damit eingedampft und geschmolzen; die geschmolzene Masse löst man in Wasser, und fällt wie angegeben mit Salmiak das vanadinsaure Salz. Die vom vanadinsauren Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit giebt (nach Abscheidung von Phosphorsäure und Arsensäure als Magnesia-Ammoniaksalz) mit Schwefelwasserstoffgas einen Niederschlag von Chromoxydhydrat, während in Lösung Schwefelmolybdän ist, das durch Zusatz von Säuren gefällt und in einer engen Röhre geschmolzen reines Schwefelmolybdän giebt.

Nach Müller kann man die Schmelze des Eisens mit Salpeter und Soda in Wasser auflösen, das Filtrat mit Chlorgas behandeln, wo sich phosphorsaure Thonerde u. s. w. abscheidet, man sättigt mit Salpetersäure, dann mit Ammoniak, und fällt mit Salmiak. Oder man kocht die Schmelze mit Soda und Salpeter mit überschüssigem Schwefelammonium, oder sättigt sie mit Schwefelwasserstoffgas (wodurch Thonerde und Chromoxyd abgeschieden werden) und fällt dann aus dem gelösten Sulfovanadat mit Säuren das Schwefelvanadin.

Die Chromsäure lässt sich in der vom vanadinsauren Salz abfiltrirten Flüssigkeit in der gewöhnlichen Weise, besonders leicht nach Zusatz von reiner Salpetersäure, durch das Verhalten gegen Wasserstoffhyperoxyd nach der früher beschriebenen Methode (s. Bd. II, 2, S. 1200) nachweisen. Man kann auch die Chromsäure aus der alkalischen Schmelze, nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul fällen, nur muss hier zuerst die Phosphorsäure und Arsensäure mittelst salpetersaurem Magnesia-Ammoniak gefällt sein (Salmiak und Schwefelsäure sind wegen der Fällung von Quecksilberoxydulsalz zu vermeiden).

Molybdän findet sich auch zuweilen in dem beim Auflösen des Eisens in Säuren bleibenden kohligen Rückstand, und wird hieraus durch Schwefelammonium neben Arsen gelöst, und mit diesem aus der Lösung durch Säuren gefällt; wird der Schwefelniederschlag in einer Glasröhre erhitzt, so bleibt Schwefelmolybdän zurück.

Molybdänreiches Eisen (manche Eisensauen) kann man in Königswasser lösen, die Lösung nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampfen, wieder auflösen und mit Schwefelwasserstoff fällen, indem man zugleich Zink hinein bringt; es fällt so alles Molybdän nieder, welches dann durch Auflösen in Schwefelammonium, Fällen daraus und Erhitzen des Niederschlags von anderen Metallen getrennt wird.

Titan wird als Titansäure erhalten, wenn man Eisenfeile in einem Strom von Chlorwasserstoffgas und Sauerstoffgas glüht; es bleibt neben Kieselsäure, Thonerde, Kalk u. s. w. zurück, und kann hier durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron in Lösung gebracht werden.

Wird Eisen in Salpetersäure, zuletzt unter Erhitzen gelöst, die Flüssigkeit dann zur Trockne verdampft und wieder in Salpetersäure gelöst, so bleibt Titansäure (neben Kohle, Kieselsäure, Zinn u. s. w.) zurück, welche dann mit kohlensaurem Natron geschmolzen und aufgelöst wird.

Man kann auch das Eisen mit Salzsäure in der Kälte lösen, die saure Lösung mit hinreichend Weinsäure versetzen, so dass Ammoniak Eisen nicht mehr fällt, worauf Schwefelammonium alles Eisen (Kobalt, Nickel, Kupfer u. s. w.) fällt, während Titansäure in Lösung bleibt, welche dann nach den unter Titan (s. d. Art.) angegebenen Methoden gefällt und bestimmt werden kann.

Wolfram findet sich in dem Rückstand von der Behandlung des Eisens mit Salzsäure; es lässt sich durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in Lösung bringen, und durch Fällen mit Säuren oder mit salpetersaurem Quecksilberoxydul scheiden. Durch die Löslichkeit des Schwefelwolframs in Schwefelammonium, so wie durch die Löslichkeit der Wolframsäure in Ammoniak lässt dieses Metall sich von den übrigen Bestandtheilen des Eisens trennen.

14) Bestimmung des Eisens. Bei kohlenstoffhaltendem Eisen wird das Eisen selbst in der Regel nur indirect bestimmt; man kann zuweilen diesen Körper auch direct bestimmen nach einer der unter Eisen, Erkennung und Bestimmung angegebenen Methoden; zu solchen Bestimmungen eignen sich besonders die Methode von Fuchs (s. S. 568) und die verschiedenen volumetrischen Methoden (s. S. 574); nach Mohr erhält man sehr genaue Resultate nach dem von ihm kürzlich beschriebenen Verfahren, welches der Gay-Lussac'schen Methode der Silbertitrirung nachgebildet ist, wobei man möglichst genau 1 Grm.

reines Eisen in Lösung bringt, dann die zu 1 Grm. Eisen nöthige Menge chromsaures Kali hinzubringt, und nun mit einer Zehntel-Lösung des Oxydationsmittels fertig titrirt (s. S. 577). *Fe.*

Eisen, kohlenstoffhaltendes. Verhalten und Gewinnung, siehe diesen Artikel am Ende dieses Bandes [1]).

Eisen, meteorisches, s. Meteoreisen 1. Aufl. Bd. V, S. 219.

Eisenäther heisst die Auflösung von Eisenchlorid in Aether (s. Eisenchlorid), welche, mit Alkohol versetzt, die *Tinctura tonica Bestuscheffii*, Bestuscheff's Nerventinctur bildet (s. Bd. II, 1, S. 1025).

Eisenalaun s. schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniumoxyd und Eisenoxyd-Kali 1. Aufl. Bd. VI, S. 526 u. 527.

Eisenamianth hat man fasrige Kieselsäure als Hüttenproduct vorkommend genannt.

Eisenantimonerz, Eisenantimonglanz, syn. Berthierit (s. Bd. II, 1, S. 1010).

Eisenapatit, syn. Zwieselit.

Eisenarsenik, syn. Lölingit.

Eisenaugit, syn. Hedenbergit und Grunerit.

Eisenbaum, *Arbor martis Glauberi.* Eine dendritenartige Fällung von Eisensalz, welche man, nach Böttger [2]), am besten erhält, indem man in eine Lösung von kieselsaurem Kali (aus 1 Thl. Quarz und 3 Thln. kohlensaurem Kali mit Kohle dargestellt) einige Stücke Eisenchlorür legt, es bilden sich dann von diesem aus unter Entwickelung von Kohlensäurebläschen baumartige Verzweigungen, welche oft eine beträchtliche Ausdehnung zeigen, anfangs weiss sind (kieselsaures Eisenoxydul), bald aber durch Oxydation grünlich und endlich braun werden. Nach Mulder [3]) enthält der Niederschlag nach dem vollständigen Auswaschen Kieselsäure, Kohlensäure, Eisenoxyd und Kali, und zwar im Verhältniss $Fe_2O_3 + KO + CO_2 + SiO_3$, also vielleicht Kalisilicat mit basisch-kohlensaurem Eisenoxyd.

Eisenbeizen. Nach der Alaunbeize sind für die Färberei keine Salze wichtiger als die Eisensalze. Sie dienen theils an sich als Farbstoff selbst, theils als eigentliches Beizmittel, wozu sie durch ihr grosses selbst das der Thonerde übertreffende Vermögen, an der Faser anzuhaften, vorzüglich geschickt sind. Zu beiderlei Zwecken eignen sich nun der Eisenvitriol und das essigsaure Oxydul, so wie das neu-

---

[1]) Unter obigen Namen ist das Verhalten und die Gewinnung von Roheisen, Stabeisen und Stahl beschrieben; die Ausarbeitung dieses Artikels ist durch die Krankheit und den Tod des Prof. Dr. Bromeis in Marburg, der diese Arbeit übernommen hatte, verzögert. Wir bringen diese Artikel daher am Ende des Bandes, um die Publikationen des schon seit einiger Zeit fertigen Materials nicht zu verzögern. Dr. F.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 60. — [3]) Ebendas. Bd. XXII, S. 41.

trale schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure Eisenoxyd, und der Eisenalaun.

Das als Beize Wirksame in all diesen Salzen ist ein basisches Oxydsalz oder das Oxydhydrat. Werden Zeuge oder Garne mit einem auflöslichen Eisenoxydsalze getränkt oder bedruckt, so wird es zersetzt, es scheidet sich basisches Salz ab, welches sich mit der Faser unlöslich verbindet. So bildet es die Basis, welche im Ausfärben mit den Farbstoffen höchst mannigfaltige helle, braune, graue und schwarze Farben erzeugt. Dabei hängt von der Stärke der Eisenbeize die Tiefe der Farbe ab, da das Gewicht des von der Faser aufgenommenen Eisens und die dann im Ausfärben hervorgebrachte Dunkle der Farbe fast gleichmässig steigt mit der Concentration der Beize, was bei der Thonbeize nicht so der Fall ist. Vom richtigen Verhältniss der Menge des Pigments zur Stärke der Beize hängt hauptsächlich die Reinheit der Farbe ab; bei einzelnen Farbstoffen, z. B. dem Krapp, werden durch veränderte quantitative Verhältnisse ganz verschiedene Nüancen hervorgerufen. Wird zuerst mit Eisenbeize behandelt und dann durch ein alkalisches Bad Eisenoxydhydrat auf der Faser niedergeschlagen, so lässt sich eine Reihe Farben vom zartesten hellen Nanking bis zu einer dunklen Rostfarbe darstellen. Auch hier wird durch den Concentrationsgrad der Eisenbäder die Tiefe der erzeugten Farbe, durch Anwendung stärkerer oder schwächerer kohlensaurer oder ätzender Laugen der Thon des niedergeschlagenen Hydrats, ob gelblicher oder röthlicher, bestimmt. Beim Färben auf eisengebeizte Faser übt die Oxydationsstufe der Beize grossen Einfluss; gewisse Farben verlangen Eisenoxydul, z. B. das feine Blaugrau aus Cochenille; zum Vordruck für Braun, Violett und Schwarz zieht man ein Gemenge von Oxydul und Oxyd den nur Oxyd enthaltenden Beizen vor. Die Farbe an sich zwar ist eine Verbindung des Pigments mit Eisenoxyd und nicht mit Eisenoxydul; es ist aber in den meisten Fällen vortheilhafter, dass das Eisen erst auf dem Zeuge selbst sich höher oxydire, weil es so mit der Faser sich vollkommener vereinigt. Dagegen ist zur vollkommneren Darstellung der Nanking- und Rostfarben, des Berlinerblau und besonders der Applicationsfarben, z. B. eines satten Schwarz, ein höchst oxydirtes Eisen erforderlich.

Da auch aus den Oxydulsalzen sehr leicht, durch blosse Einwirkung der Luft, basische Oxydsalze gebildet werden, da ferner die Säure des Salzes, sowohl wenn eine Rostfarbe erzeugt, als wenn auf das Eisen in einem Pigmente ausgefärbt werden soll, auf die Nüance keinen unmittelbaren Einfluss übt, so könnte die Art des Eisensalzes an sich gleichgültig scheinen. Aber es treten Nebenumstände ein, welche die Wirkung der Beize wesentlich modificiren und für das Gelingen des Ausfärbens, wie für die Conservirung des Fadens Berücksichtigung erheischen. Diese sind hauptsächlich folgende.

1) Die Oxydsalze, besonders die neutralen, geben leichter Eisen an die Fasern ab als Oxydulsalze, die Salze der Pflanzensäuren, als leichter zersetzbar, mehr als die der Mineralsäuren, besonders leicht das essigsaure Salz, weil ein Theil der Säure sich im Trocknen verflüchtigt.

2) Beim Zerfallen eines neutralen Eisenoxydsalzes in basisches Salz und freie Säure übt die letztere, durch Eintrocknen auf der Faser concentrirt, schädlichen Einfluss auf dieselbe aus (verbrennt sie).

38*

3) Bei der Oxydation eines Oxydulsalzes auf der Faser selbst ist für diese, besonders in directem Sonnenlicht, Gefahr vorhanden, stark angegriffen und mürbe zu werden. Das Eisenoxydhydrat wie der Eisenrost hat im hohen Grade das Vermögen, Sauerstoff auf andere Körper überzutragen und sie zu oxydiren (s. unter Eisenoxyd); hier wirkt es ähnlich.

4) Ein weiterer Uebelstand ist die ungleiche Oxydation, welche sich bei dem unausgewaschenen Zeuge schwer vermeiden lässt, da einzelne Stellen leichter austrocknen als andere, und da an einzelnen Stellen durch Aufeinanderliegen des Zeuges der Luftzutritt mehr gehemmt ist. Bei krystallisirbaren Oxydulsalzen ist dieser Missstand noch erhöht, indem sich leicht krystallinische Krusten bilden, die sich schwierig verändern, und beim nachfolgenden Waschen ohne etwas zurückzulassen entfernt werden.

Durch diese Umstände wird im Zeugdruck die gleichförmige Darstellung einfarbiger, sogenannter glatter Böden erschwert. Man weicht diesen Uebelständen aus, theils durch Sorgfalt im Trocknen der eisenbedruckten Zeuge, theils durch richtige Wahl der Eisenbeizen. Man trocknet langsam, wo möglich in feuchter Luft. Mittelst geeigneter Apparate, in denen das Zeug während des Trocknens über Rollen läuft, setzt man dasselbe einer gleichförmigen Lufteinwirkung aus. Bei schweren Mustern lässt man das schon trockene auch vor dem Ausfärben noch mehrere Tage in feuchter Luft liegen.

Zum Drucken leichter Farben wird hauptsächlich schwefelsaures Salz angewendet; zu dunklen und satten Farben, welche sehr grosse Aufhäufung concentrirter Beize erfordern, ebenso wenn unmittelbar getrocknet werden muss (zum Vordruck von Tafelfarben), nimmt man nur essigsaures Salz; zur Darstellung einfarbiger Grunde und zu Applicationsfarben soll man nur Oxydsalz nehmen.

Der Eisenvitriol findet nur beschränkte Anwendung, am meisten in der Wollenfärberei; auf Seide und Baumwolle nur für dunkle Rostfarben. Zur Anwendung im Drucke ist er aus oben angegebenen Gründen am wenigsten geeignet.

Das neutrale schwefelsaure und das salpetersaure Eisenoxyd haben als Lösungen, und selbst das trocken im Handel vorkommende schwefelsaure Oxyd immer ungleichen Wassergehalt. Hält man sie in flüssiger Form vorräthig, so lassen sie einen Theil ihres Eisenoxyds fallen. Somit ist immer die Schätzung des in ihnen enthaltenen Eisenquantums für den Färber unsicher. Sie finden ihre Anwendung hauptsächlich in der Garnfärberei und zur Darstellung glatter Böden, wo durch ein unmittelbar folgendes Spülen in Wasser oder in Kleienbädern die überschüssige und saure Beize, oder häufiger noch durch alkalische Bäder alle Säure weggenommen und damit zugleich die erhaltene Rostfarbe erhöht (geschönt) wird. Zum Vordruck und zu Tafeldruckfarben diese Oxydsalze anzuwenden, ist nicht anzurathen; hier wird ihnen in Beziehung auf die Erhöhung der Farbe wenigstens mit gleich gutem Erfolge und in Beziehung auf Conservirung des Zeuges mit grossem Vortheil essigsaures Eisenoxyd substituirt.

Der Eisenalaun (schwefelsaures Eisenoxyd-Kali oder Ammoniak Bd. VII, S. 526 u. 527) steht als Beize in Beziehung auf die Säure dem Eisenvitriol parallel, hat aber vor ihm den Vorzug, ein Oxydsalz zu sein. Vor den als Lösung im Handel angebotenen schwefelsauren und

salpetersauren Oxyden hat er den Vortheil eines gleichmässigen Eisengehaltes und des Mangels freier Säure. Dagegen eignet er sich nicht zum Aufdruck concentrirter Lösungen, so wie zu Applicationsfarben. Er kann also wohl mit Vortheil statt schwefelsauren und salpetersauren Eisenoxyds gebraucht werden, aber nicht das essigsaure Oxyd ersetzen.

Essigsaures Eisenoxydul stellt man gewöhnlich, obschon nicht auf die wohlfeilste Art dar durch Zerlegung aus Eisenvitriol und Bleizucker. Zur directen Darstellung einer starken essigsauren Eisenauflösung ist es am vortheilhaftesten, eine Reihe ziemlich flacher Gefässe anzuwenden, welche so über einander gestellt sind, dass die im obersten aus Eisenstücken und Essig (meistens ein Mal destillirter Holzessig) gebildete Auflösung in das zweite, gleichfalls mit Eisen beschickte, aus diesem in das dritte und so fort abgelassen werden kann, so dass aus dem untersten die Auflösung vollkommen gesättigt genommen wird. Das Eisen bleibt bis zum frischen Aufguss der Luft ausgesetzt, wodurch die Oxydation beschleunigt und eine gesättigtere Eisenbeize erhalten wird. Das aus unreiner empyreumatischer Essigsäure (Holzessig) dargestellte Salz ist für Färberei und Druckerei unentbehrlich, es hat alle Vorzüge des reinen essigsauren Eisenoxyduls, leichte Zersetzbarkeit auf der Faser und durch die Pigmente, Unschädlichkeit für den Faden, Unkrystallisirbarkeit beim Eintrocknen, und dazu noch den Vorzug, dass die damit gemengten Harze und empyreumatischen Oele die Oxydation verzögern. Es oxydirt sich in Lösung weniger leicht als reines essigsaures Eisenoxydul, und eignet sich deshalb zum Aufdruck auf dem Chassis; die damit bedruckten Gewebe sind zugleich weniger dem Ungleichwerden ausgesetzt. Zwar ist wegen der empyreumatischen Oele das holzessigsaure Eisen nicht anwendbar zur Darstellung reiner Nanking- oder Rostfarben, aber als Beizmittel wird es in der Seiden- und Baumwollfärberei, so wie auch zum Vordruck (für Krapp, Quercitron und Blauholz) fast ausschliesslich gebraucht, mit Ausnahme der oben bezeichneten Fälle, wo ein Oxydsalz erforderlich ist.

Statt essigsaures Eisenoxyd verwandte man früher in den Druckereien nur lange der Luft ausgesetzte Oxydullösungen. Da diese aber immer noch viel Oxydul enthalten, besonders wenn man gewöhnlich noch Eisen darin liegen hatte, um durch seine Auflösung das niedergefallene basische Oxyd zu ersetzen, so konnte diese Beize besonders bei Applicationsfarben die gewünschte Wirkung nicht haben, weshalb man dann immer wieder zum salpetersauren Oxyde griff, oder, wenn man die verbrennende Einwirkung der Säure vermeiden wollte, zum Vordruck auch rothgebrannten Eisenvitriol, mit Wasser auf dem Reibstein fein abgerieben, benutzte. Alles dieses ersetzt vollkommen das essigsaure Oxyd. Man bereitet es durch Auflösen von Oxydhydrat (gewöhnlich durch Fällen von Eisenvitriol mit kohlensaurem Natron bei Zutritt von Luft dargestellt) und Essigsäure. Da aber diese Auflösung langsam geschieht, und beim längeren Aufbewahren ein Theil des Eisenoxyds wieder niederfällt, so wird der Drucker am besten thun, sich diese Beize immer frisch zu bereiten, am besten durch Zersetzung von Eisenalaun und Bleizucker zu gleichen Gewichtstheilen (Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd sind wegen der wechselnden Zusammensetzung nicht zweckmässig zu verwenden). Aus der Lösung scheidet sich nach einigen Tagen etwas Eisenoxyd ab, dem man durch Zusatz von etwas Essig vorbeugt. Diese Beize, nach Bedarf mit Wasser verdünnt,

ist die vorzüglichste zur Darstellung dunkler glatter Böden, zum Vordruck für Berlinerblau und zu den verschiedenen Tafeldruckfarben.

Man giebt in den Druckereien und Färbereien den Eisenbeizen öfters Zusätze verschiedener Art; Chlorcalcium, Chlorzink, Kochsalz u. s. w. sollen als hygroskopische Substanzen auf ein langsameres Trocknen einwirken, haben sich aber im Ausfärben nicht immer vortheilhaft gezeigt. Zugesetzte Kupfersalze bewirken beim Ausfärben in Blauholz ein satteres Schwarz, in Krapp ein dunkleres Violett. Zugesetzte Thonbeize bewirkt eine stärkere Aufhäufung der Eisenbeize und ein leichtes Ausfärben, wirkt jedoch wie natürlich auf die Nüance. Um auf der Faser abgelagerte Eisenbase in den höchstoxydirten Zustand überzuführen, bediente man sich zuweilen der „Schönung“. Das beste Mittel hierzu sind sehr verdünnte Bäder von Chlorkalk und besonders unterchlorigsaurem Natron. Chromsaures Kali oxydirt das Eisenoxydul; da aber das dadurch erzeugte Chromoxyd mit dem Eisenoxyd in Verbindung tritt, so nimmt die Farbe zwar eine dunklere aber trübe Farbe an, mehr Leberfarbe als Rostgelb. Alle diese Belebungsmittel des Eisengrundes finden keine Anwendung vor dem Ausfärben in Pigmenten; sie sind anwendbar zur Darstellung der Rostfarben, aber auch hier bei gehörigen Eisenbeizen überflüssig.

Als Verdickungsmittel aufzudruckender Eisenbeizen eignet sich am besten Stärkmehl und Stärkegummi. Senegal-Gummi geht selbst eine Verbindung mit Eisenoxyd ein, welche als löslich sich im Spülen zugleich mit dem Verdickungsmittel wieder vom Faden ablöst.

Die Reinigung der nach dem Druck mit Eisenbeizen getrockneten Zeuge vor dem Ausfärben, welche einerseits die Entfernung des Verdickungsmittels, andrerseits das Wegspülen des sauren Eisensalzes und zugleich die vollkommnere Vereinigung des basischen Salzes mit der Faser zum Zwecke hat, geschieht je nach der Schwere des Musters und nach der erzielten Farbe im Kleien- oder im Kuhmistbade, mit oder ohne Zusatz von Kreide. *By.*

Eisenbitterkalk, Eisenbitterspath, werden von J. F. L. Hausmann[1]) eisenhaltige Varietäten des Bitterkalkes genannt.

Eisenblau, Eisenblauerde, Eisenblauspath, syn. Vivianit.

Eisenblausäure s. Ferrocyanwasserstoff Bd. III, S. 88.

Eisenblech s. unter Eisen.

Eisenblüthe. Wenig passender Name für einen faserigen Arragonit (s. Bd. II, 1, S. 202).

Eisenblumen, *Flores martis*, s. Eisenchlorid S. 601.

Eisenbranderz nannte Ferber[2]) den auf Gruben des sächsischen Erzgebirges vorkommenden Pitticit, und wies dessen Arsengehalt nach. Auch findet man Gemenge von Brauneisenocher, Thon und Bitumen mit diesem Namen benannt[3]). *K.*

---

[1]) Dessen Handb. d. Min. Thl. II, Bd. II, S. 1329. — [2]) Dessen Beobacht. in den sächs. Gebirg. 1778, B. I, S. 108. — [3]) Glocker, Handb. d. Min. S. 553.

Eisenbraunkalk, Eisenbraunspath, wurden von J. F. Hausmann[1]) eisenhaltige Varietäten des Bitterkalkes genannt.

Eisenbromide. Das Brom verbindet sich mit Eisen in den dem Oxydul und dem Oxyd entsprechenden Verhältnissen.

Eisenbromür.

Einfach-Bromeisen, *Brometum ferrosum*, Formel: FeBr. Wird erhalten, wenn man über schwach glühenden Eisendraht Bromdampf leitet, oder Eisenfeile mit Bromammonium erhitzt, so wie beim Abdampfen einer wässerigen aus überschüssigem Eisen und Brom erhaltenen Lösung bei abgehaltener Luft. Das wasserfreie Bromür ist gelb, blättrig-krystallinisch, ziemlich schwer schmelzbar; es löst sich leicht in Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung in blassgrünen rhombischen Tafeln: FeBr + 6 HO. Das wasserfreie Eisenbromür giebt beim Glühen an der Luft sublimirtes Eisenbromid und rückständiges Eisenoxyd. Aus der wässerigen Lösung fällt schon beim Erhitzen an der Luft basisches Eisenbromid nieder.

Eisenbromid.

Anderthalb-Bromeisen, *Brometum ferricum*, Formel: Fe_2Br_3. Wird erhalten, wenn man Eisen in überschüssigem Bromdampf glüht, oder wenn man eine Lösung von Eisen in überschüssigem Bromwasser, oder von Eisenoxyd in Bromwasserstoff zur Trockne abdampft. In der ersten Weise erhalten, bildet es dunkelrothe Krystalle; aus der Lösung abgedampft, ist es eine braunrothe Masse. Das Eisenbromid zerfliesst an der Luft, es löst sich leicht in Wasser und auch in Alkohol oder Aether. Die wässerige Lösung ist dunkler gelbbraun als die des Chlorids.

Das trockene Eisenbromid schmilzt leicht und sublimirt stärker bei Abschluss der Luft erhitzt nur theilweise unzersetzt, ein Theil zerfällt in Eisenbromür und freies Brom. Wird die wässerige Lösung von Eisenbromid abgedampft, so entweicht Bromwasserstoff, und es bleibt ein Gemenge von Eisenbromid mit basischem Eisenbromid. Dieses letztere bildet sich auch leicht beim langsamen Abdampfen von Eisenbromidlösung an der Luft, wo es sich abscheidet, so wie bei Einwirkung von wässerigem Eisenbromid auf Eisenoxydhydrat, oder beim Digeriren von wässerigem Bromwasserstoff mit überschüssigem Eisenoxydhydrat; das wässerige Bromid hatte auf 1 Atom nach 3 Monaten 14 Atome Eisenoxyd gelöst (Béchamp); 1 Atom Bromwasserstoff löste beim Digeriren 5 Atome Oxyd (Ordway).

Beim Verdunsten von 3 Thln. Bromammonium und 1 Thl. Eisenbromid bilden sich hellrothe Nadeln einer Doppelverbindung. *Fe.*

Eisencarburete s. unter Eisen, kohlenstoffhaltendes, Verhalten.

Eisenchloride. Beide Elemente verbinden sich in zwei Verhältnissen und bilden die dem Oxydul und dem Oxyd entsprechenden Chloride.

---

[1]) Dessen Handb. d. Min. 1. Aufl. S. 949.

Eisenchlorür.

Einfach-Chloreisen, *Chloretum ferrosum.* Formel des wasserfreien Chlorürs $FeCl$, der wasserhaltenden Verbindung $FeCl + 4HO$. Eisenchlorür fand sich im Innern eines Meteoreisens von Tagewell-Cty. Tennessee (Smith). Es bildet sich beim Erhitzen von überschüssigem Eisen in Chlorgas, doch bildet sich hier stellenweise leicht auch Chlorid. Besser ist es, Eisenfeile in trockenem Chlorwasserstoffgas zu erhitzen, Wasserstoffgas geht fort, und das Metall bedeckt sich mit kleinen weissen Würfeln des Chlorürs, welches durch stärkeres Erhitzen sublimirt. Oder man erhitzt ein trockenes Gemenge von Eisenfeile mit überschüssigem Salmiak (etwa gleiche Theile) bei möglichst abgeschlossener Luft, z. B. in einem Kolben oder einem Arzneiglase mit enger Oeffnung, das man in einem Tiegel mit Sand bis zum anfangenden Glühen erhitzt.

Das Eisenchlorür bildet weisse mehr oder weniger glänzende Blättchen, nach Senarmont sechsseitige optisch einachsige Tafeln; von 2,528 specif. Gewicht, die bei Rothglühhitze schmelzen und bei Luftabschluss stärker erhitzt sublimiren. Das Chlorür zieht an der Luft Feuchtigkeit an und geht in wasserhaltendes Salz über. Dieses erhält man am einfachsten durch Lösen von Eisen in wässeriger Salzsäure, wobei man zuletzt mit überschüssigem Metall bis zum Kochen erhitzt und siedend heiss in ein mit concentrirter Salzsäure befeuchtetes Gefäss filtrirt; aus der schwach bläulichgrünen Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten in gut zugedeckten Gefässen das wasserhaltende Eisenchlorür $FeCl + 4HO$; die Krystalle werden schnell zwischen Papier abgepresst und in warmer Luft, bei etwa 30° C., getrocknet. Die bläulichen monoklinometrischen Krystalle sind spaltbar nach $\infty P \infty$ und $+ P$, von 1,937 specif. Gewicht. Als krystallinisches Pulver wird das Salz durch Concentriren der Lösung in einem Kolben oder einer Retorte, Abdampfen der concentrirten Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Breiconsistenz und Umrühren bis zum Erkalten erhalten. Die Krystalle verlieren bei Abschluss der Luft erwärmt zuerst 2 Aeq., später die letzte Hälfte des Wassers; rasch erwärmt schmelzen sie im Krystallwasser. Die Krystalle verwittern in trockener Luft über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Das Salz ist an gewöhnlicher Luft zerfliesslich, löst sich in 0,68 Thln. Wasser, leicht in Weingeist und auch in Aether; nach Jahn sind die Krystalle nicht in Aether löslich. Eine wässerige Lösung des Chlorürs, am besten direct durch Auflösen des metallischen Eisens in Salzsäure und Abdampfen zur passenden Concentration und Verdünnen mit Wasser oder durch Auflösen von Eisen in der vorgeschriebenen Menge Salzsäure ist als *Liquor ferri chlorati* oder *L. f. muriatici oxydulati* officinell; sie muss in vollgefüllten wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Zuweilen wird die weingeistige Lösung als *Tinctura ferri mur. oxydul.* bezeichnet. Eine ätherische Lösung des Eisenchlorürs enthält unter Umständen die Bestuscheff'sche Nerventinctur (s. unter Eisenchlorid u. Bd. II, 1, S. 1025). Das gelöste Eisenchlorür zeigt die Reactionen der Oxydulsalze, es absorbirt wie diese Stickoxyd, besonders reichlich in weingeistiger Lösung, und färbt sich dadurch schwarzbraun. Das wasserfreie Chlorür verflüchtigt sich bei Luftabschluss erhitzt und sublimirt unverändert. Die blauen Krystalle des wasserhaltenden Eisenchlorürs werden an der

Luft bald grün, später bedecken sie sich mit braunem Oxydhydrat; beim Erhitzen an der Luft werden sie in Eisenoxyd und Eisenchlorid umgewandelt, welches letztere sich verflüchtigt. In trockenem Sauerstoffgas erhitzt, wird es unter Chlorentwickelung zu Oxyd; bei Rothglühhitze mit Wasserdampf in Berührung zerlegt es sich, es bildet sich Eisenoxydoxydul, Salzsäuregas und Wasserstoffgas. Im feuchten Zustande absorbirt das Eisenchlorür schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Sauerstoff, und geht in basisches Chlorid über. Durch Elektrolyse giebt das gelöste Eisenchlorür Eisen und Wasserstoff am negativen, Chlor und Sauerstoff am positiven Pol. Das trockene Eisenchlorür absorbirt Ammoniakgas, wobei es aufschwillt und zu einem weissen Pulver zerfällt, welches an der Luft unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff sich schnell in basisches Eisenchlorid und Eisensalmiak umwandelt. Beim Glühen von wasserfreiem Eisenchlorür in trockenem Ammoniakgas bildet sich nach Fremy[1]) Stickstoffeisen, welches 9,3 Proc. Stickstoff (entsprechend Fe_5N) enthält.

Wird wasserfreies Eisenchlorür mit etwas Kohle gemengt geglüht, so wird es durch Zinkdampf reducirt, wobei man metallisches Eisen krystallinisch zuweilen in Dendriten zuweilen in Tetraëdern von 7,84 specif. Gewicht erhält (Poumarède[2]).

Wenn Eisenchlorür und Chlorkalium in concentrirter Lösung gemischt werden, so bildet sich beim Erkalten oder beim langsamen Verdampfen ein Doppelsalz $FeCl . KCl + 2 HO$ in blass blaugrünen monoklinometrischen Krystallen. Ein ähnliches Doppelsalz mit Chlorammonium wird durch Mischen der entsprechenden Lösungen oder durch Kochen von Eisenfeile mit Salmiak erhalten, wobei Wasserstoff und Ammoniak frei werden.

Eisenchlorid.

Anderthalb-Chloreisen, Eisensesquichlorid, Eisensublimat, Eisenblumen, *Chloretum ferricum*, *Ferrum sesquichloratum*. Formel Fe_2Cl_3. Das wasserhaltende Eisenchlorid enthält 5 HO oder 6 HO, oder 12 HO. Das Eisenchlorid findet sich zuweilen am Krater der Vulcane. Das wasserfreie Chlorid bildet sich beim Behandeln von Eisen oder Eisenchlorür mit Chlor, sowie beim Erhitzen von Eisenoxyd oder von Oxydsalzen mit Salzsäure oder Chloralkalimetallen, und beim Glühen von Eisenchlorür an der Luft.

Wird eine Stahlfeder mittelst Feuerschwamm erhitzt in Chlorgas gebracht, so entzündet sie sich und verbrennt unter Bildung rother Dämpfe, die sich zu Eisenchlorid verdichten. Zweckmässig erhitzt man Eisendraht in einer Glasröhre oder in einer tubulirten mit Chlorgas gefüllten Retorte nahe zum Rothglühen, und leitet dann trockenes Chlorgas darüber; unter Erglühen des Eisens bildet sich Eisenchlorid, welches in dem kälteren Theile des Apparats oder in der Vorlage sublimirt sich abscheidet, oder durch stärkeres Erhitzen im Chlorstrom in eine Vorlage getrieben wird. Auch durch Erhitzen von wasserfreiem Chlorür in Chlorgas, oder für sich in einem lufthaltenden Gefässe (wo Eisenoxyd zurückbleibt, $6 FeCl + 3 O = 2 Fe_2Cl_3 + Fe_2O_3$), oder in Chlorgas erhält man sublimirtes Chlorid; oder beim Glühen von 1 Thl. calcinirtem Eisenvitriol und 1 Thl. Chlorcalcium, sowie

[1]) Compt. rend. T. LII, p. 323. — [2]) Compt. rend. T. XXIX, p. 520.

beim Erhitzen von Eisenvitriol und Kochsalz; nach Oenicke wird es aber nicht aus schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz erhalten.

Das wasserfreie Eisenchlorid bildet metallglänzende schwarze oder grünliche irisende Blättchen, zuweilen Krystallrinden, bei langsamerer Sublimation zuweilen grössere hexagonale Tafeln (Deville und Troost); dünne Blättchen sind mit dunkelrother Farbe durchsichtig; es verflüchtigt sich schon bei etwa 100° C. und sublimirt; das specif. Gewicht des Dampfes ist bei 440° C. zu 11,39 (Deville und Troost) gefunden (Fe_2Cl_3 zu 2 Volum condensirt berechnet 11,25). Das Eisenchlorid löst sich leicht in Wasser, Weingeist oder Aether; es zerfliesst an der Luft (Eisenöl, *Oleum martis*); an der Luft erhitzt zerfällt es zum Theil in Eisenoxyd und Chlorgas, in Wasserdampf erhitzt giebt es Eisenoxyd und Chlorwasserstoffgas. Ammoniakgas verbindet sich mit wasserfreiem Chlorid zu einer in Wasser ohne Zersetzung mit rother Farbe löslichen Verbindung: $Fe_2Cl_3NH_3$.

Das wässerige Eisenchlorid wird durch Lösen des Chlorids erhalten, leichter direct dargestellt durch Lösen von wasserhaltendem oder wasserfreiem Eisenoxyd in Salzsäure. Man löst hierzu natürliches oder künstliches Eisenoxyd oder Oxydhydrat in heisser Salzsäure; Mohr nimmt 1 Thl. Blutstein (*Lapis Hämatites*), der nach dem Abschrecken fein gepulvert ist, behandelt wenn nöthig zuerst mit verdünnter Salpetersäure zur Entfernung von Kalk, worauf der Rückstand abgewaschen und wiederholt mit Salzsäure erhitzt wird; die Lösungen werden abgegossen mit etwas Chlor behandelt, und nach dem Absetzen decantirt und eingedampft.

Oder man löst Schmiedeeisen (Nägel, Feilspäne oder Draht) in Salzsäure, zuletzt in der Hitze, giesst die klare mit Eisen gesättigte Lösung ab und leitet Chlorgas hinein, bis alles Chlorür in Chlorid übergegangen ist. Oder man sättigt eine bestimmte Menge Salzsäure (2 Thle.) in der Wärme mit Eisen, setzt der klar abgegossenen Lösung noch freie Salzsäure (1 Thl.) hinzu, und oxydirt dann in der Wärme mit Salpetersäure, bis das Oxyd wieder vollständig in Chlorid umgewandelt ist; es ist natürlich ein Ueberschuss von Salpetersäure zu vermeiden, der durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure und Eindampfen entfernt werden kann. Wenn die Gegenwart von Chlorkalium nicht schädlich ist, kann die Lösung des Chlorürs in Salzsäure auch durch Zusatz von chlorsaurem Kali in Chlorid verwandelt werden.

Geissler[1]) dampft die saure Eisenchlorürlösung so weit ab, bis sie ein specif. Gewicht von 1,3 bei 17° C. hat, und setzt dann der kalten Lösung tropfenweise Salpetersäure hinzu; bei dieser concentrirten Lösung findet die Oxydation schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Oder man schichtet ein Gemenge von 1 Thl. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und 1 Thl. Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht über 4 Thle. Eisenchlorürlösung von 1,3 specif. Gewicht, die Oxydation erfolgt hier allmälig.

Beim Verdampfen der nach einer dieser Methoden erhaltenen Lösung geht überschüssige Säure und Wasser fort, und beim Erkalten krystallisirt Eisenchlorid in Verbindung mit verschiedenen Mengen Wasser. Wird die Lösung des Chlorids im Wasserbade nicht zu weit eingedampft, so erstarrt sie beim Stehen nach einiger Zeit zu einer

---

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LVIII, S. 159.

gelben strahlig krystallisirten Masse, oder es bilden sich gelbe halbkugelförmige Warzen, welche 40 Proc. Wasser enthalten, entsprechend $Fe_2 Cl_3 . 12 HO$. Dieselbe Verbindung krystallisirt, wenn zerflossenes wasserfreies Eisenchlorid einige Zeit an der Luft steht, oder wenn eine zu weit verdampfte Lösung des Chlorids an feuchter Luft (im Keller) stehen bleibt. Die gelbe Krystallmasse zerfliesst langsam an der Luft, sie schmilzt leicht und erstarrt wieder bei 28° C.

Wird die Eisenchloridlösung bis zur Syrupsdicke abgedampft, dann mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt, so krystallisirt ein Salz (mit 21,7 Proc. Wasser): $Fe_2 Cl_3 . 5 HO$. Dieselbe Verbindung wird aus dem gelben Salz mit 12 Aeq. Wasser erhalten, wenn man es schmilzt, in der Wärme abdampft und dann mit etwas Salzsäure versetzt (Fritzsche); oder wenn man es in eine lufthaltende Glocke über Schwefelsäure bringt; das gelbe Salz wird zuerst flüssig, giebt Wasser ab, worauf das Salz mit 5 Aeq. Wasser krystallisirt. Dieses Salz bildet grosse dunkelrothgelbe Krystalle, sie schmelzen leicht, erstarren wieder bei 40° C., an der Luft ziehen sie unter Wärmeentwickelung Feuchtigkeit an, indem sie sich dabei in die wasserreichere gelbe Verbindung $Fe_2 Cl_3 . 12 HO$ verwandeln.

Nach Wittstein giebt es noch eine dritte Verbindung $Fe_2 Cl_3 . 6 HO$ (25 Proc. Wasser); um sie darzustellen wird die Eisenchloridlösung so weit eingedampft, dass das absolute Gewicht derselben das Vierfache von dem des angewandten Eisens beträgt (specif. Gewicht 1,50) und eine Probe beim Erkalten erstarrt; man lässt dann die Lösung auf einem mit einer Glasglocke luftdicht bedeckten Teller an einem kühlen Ort stehen, bis sie sich in einigen Tagen in eine trockene aus kleinen rhombischen Tafeln bestehende Masse verwandelt hat. Dieselben Krystalle sollen sich bilden, wenn die im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz concentrirte Eisenchloridlösung in einem bedeckten Gefässe an einem warmen Orte stehen bleibt.

Gobley, Mohr und Fritzsche erhielten beim stärkeren Eindampfen von Eisenchloridlösung immer nur Krystalle mit 5 Aeq. Wasser.

Das krystallisirte Eisenchlorid mit 5 bis 6 Aeq. Wasser zerfliesst allmälig an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit, die beim weiteren Anziehen von Wasser zu den gelben Krystallen mit 12 HO erstarrt, welche durch Anziehen von noch mehr Wasser dann flüssig werden. Die durch Wasseranziehen der wasserärmeren Krystalle erhaltene braune ölige Flüssigkeit, wie sie direct durch Eindampfen der Eisenchloridlösung dargestellt werden kann, war früher als Eisenöl, *Oleum martis Liq. stypticus Lofi* bezeichnet, sie enthält nahe 1 Thl. Wasser auf 2 Thle. wasserfreies Chlorid, entsprechend etwa der Formel $Fe_2 Cl_3 . 9 HO$. Jetzt stellt man diese als *Liquor ferri muriatici oxydati* oder *Liq. ferri sesquichlorati* bezeichnete Lösung direct dar durch Eindampfen der sauren Eisenchloridlösung (aus Eisen und Salzsäure mit Salpetersäure oder Chlor) bis zum specif. Gewicht von 1,54 (nach der Württb. Pharmakopoe 1,50). Nach Gobley enthält wässerige Eisenchloridlösung von 1,45 specif. Gewicht (45° B.) 53,8 Thle. Chlorid auf 46,1 Thle. Wasser; bei 1,26 specif. Gewicht (30° B.) 34,6 Thle. Chlorid auf 65,3 Thle. Wasser; bei 1,16 specif. Gewicht (20° B.) 21,3 Thle. Chlorid auf 78,7 Thle. Wasser; bei 1,11 specif. Gewicht (15° B.) 16,3 Thle. Chlorid auf 83,6 Thle. Wasser. Die wässerige Lösung von Eisenchlorid färbt, nach Wittstein, Curcumapapier braun.

Das wasserhaltende Chlorid löst sich leicht auf in Weingeist so wie auch Aether mit gelber Farbe; einer wässerigen Lösung des Chlorids entzieht Aether das Chlorid, sich gelb färbend; eine Lösung des Chlorids in Aether-Weingeist ist Bestuscheff's Nerventinctur (s. Bd. II, 1, S. 1025), in welcher am Licht sich leicht Chlorür bildet.

Beim Verdampfen der Eisenchloridlösung geht nach der freien Salzsäure bei hinreichender Concentration stets auch ein Theil durch Zerlegung von Eisenchlorid und Wasser gebildeter Salzsäure fort; es entweicht auch etwas Eisenchlorid, und im Rückstande findet sich dann mehr oder weniger Oxydhydrat verbunden mit Chorid zu basischem Salz. Je stärker die Lösung abgedampft wird, desto mehr basisches Salz findet sich im Rückstande; die eingedampfte Masse löst sich daher oft nicht mehr klar in Wasser, und um es in neutrales Chlorid zu verwandeln, muss es mit Zusatz von Salzsäure aufgelöst werden. Wird die Temperatur beim Verdampfen hinreichend gesteigert, so entweicht reichlich Eisenchlorid, und es bleibt ein sehr basisches unlösliches Salz zurück. Eine wässerige Lösung von Eisenchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre auf etwa 300° C. erhitzt, scheidet Eisenoxyd ab (Senarmont).

Bei der Elektrolyse von Eisenchlorid in concentrirter saurer Lösung bildet sich am negativen Pol Eisenchlorür, am positiven Pol tritt Chlor und wenig Sauerstoff auf (Buff).

Eisenchlorid verbindet sich mit Eisenoxyd und Wasser zu verschiedenen theils löslichen theils unlöslichen basischen Verbindungen.

Lösliches basisches Eisenchlorid, Eisenoxychlorid, früher als basisch-salzsaures Eisenoxyd bezeichnet, bildet sich auch wenn Eisenchloridlösung mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat versetzt wird, welches sich in reichlicher Menge darin löst; die Lösung, welche bis 10 und 12 Atome Oxyd auf 1 Atom Chlorid enthält, ist tief dunkelroth; selbst bei einem Gehalte von 23 Atomen Oxyd auf 1 Atom Chlorid ist die Flüssigkeit aber nur in dünnen Schichten klar und durchsichtig. Die Lösungen dieser basischen Chloride können erhitzt oder mit Wasser verdünnt werden, ohne sich zu zersetzen, dagegen scheidet sich aus den oxydreichen Verbindungen auf Zusatz verschiedener Salzlösungen ein Theil desselben ab, und nach dem Eintrocknen sind sie nicht wieder in Wasser löslich. Verbindungen die auf 1 Atom Chlorid nicht mehr als 10 Atome Oxyd enthalten, sind dagegen nach dem Eintrocknen wieder vollständig in Wasser löslich (Philipps[1]), Ordway[2]), Béchamp[3]).

Durch starkes Erhitzen von Eisenchloridlösung so wie beim Abdampfen einer der Luft längere Zeit ausgesetzt gewesenen Lösung von Eisenchlorür erhält man im Rückstand unlösliche Verbindungen von basischem Chlorid von wechselnder Zusammensetzung; ähnliche Verbindungen werden beim Fällen der Lösung von Chlorid mit einer hinreichenden Menge von Alkali erhalten. Aehnliche Verbindungen bilden sich auch beim Rosten von Eisen bei Gegenwart von Chlormetallen, z. B. Chlornatrium. Diese Verbindungen geben beim Erhitzen Wasser, später Eisenchlorid und hinterlassen Oxyd.

---

[1]) Philos. Magaz. Vol. VIII, p. 406. — [2]) Sillim. americ. Journ. [2.] Vol. XXVI, p. 197; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 19. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, p. 306; T. LVII, p. 296.

Das Eisenchlorid verbindet sich mit Cyanchlorid (s. d. Bd. S. 292) so wie mit wasserfreiem Cyanwasserstoff: $Fe_2 Cl_3 . 2 HCy$; die letztere Verbindung ist eine braunrothe Flüssigkeit, welche krystallinisch erstarrt; die Krystalle zerfliessen aber wieder an der Luft und verlieren Blausäure; sie schmelzen bei 100° C., und geben mit Ammoniak ein grünlich schwarzes Pulver, das sich in Wasser unter Zurücklassung von Berlinerblau löst. Durch Erhitzen der Krystalle bildet sich Eisenchlorür, Eisenchlorid, Salmiak und Blausäure (Klein[1]).

Eine Verbindung des Eisenchlorids mit Phosphorchlorid, $Fe_2 Cl_3 . PCl_5$, bildet sich direct, wie auch bei Einwirkung des Phorsphorchlorids auf Eisenoxyd; es ist ein brauner leicht schmelzbarer schwerflüchtiger Körper (Weber[2]).

Eisenchlorid wird durch Körper, welche Chlor aufnehmen können, wie Zink, Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, analog den Oxydsalzen, leicht zu Chlorür reducirt; Jodwasserstoff reducirt auch die concentrirten aber nicht die ganz verdünnten Lösungen des Chlorids; bei einer Lösung von 1 Thl. Chlorid in 92 Thln. Wasser war die Reduction unvollständig; bei einer verdünnten Lösung von 1 Thl. Chlorid auf 12289 Thle. Wasser zeigte sich erst nach längerer Zeit der Anfang der Reduction (C. Mohr[3]). Sogar Platin reducirt fein vertheilt das Eisenchlorid zu Chlorür, Platinchlorid bildend (Béchamp[4]). Auch durch organische Körper wird das Eisenchlorid, wie die Oxydsalze reducirt; diese Zersetzung zeigt sich aber nur bei Einwirkung von Licht (Bestuscheff's Tinctur s. S. 604); Poitevin[5]) hat die Reduction von Eisenchlorid durch Weinsäure im Licht zu photographischen Zwecken benutzt.

Das Eisenchlorid bildet mit den Chloralkalimetallen Doppelchloride, die aber nicht sehr beständig sind.

Ammonium-Eisenchlorid, $2 NH_4Cl . Fe_2Cl_3 + 2 HO$ ($3 HO$?), wird beim Abdampfen einer Lösung von Salmiak in überschüssigem Eisenchlorid unter einer Glocke über Schwefelsäure oder in gelinder Wärme erhalten; die Verbindung bildet granatrothe hemiprismatische Krystalle, die regulären Octaëdern ähnlich sind (Fritzsche); nach Gmelin bilden sich rectanguläre Octaëder. Genth erhielt beim Verdampfen eines Gemenges von gleichen Volumen einer Salmiaklösung und einer ziemlich concentrirten Lösung von Eisenchlorid ein Doppelsalz in regelmässigen Octaëdern. Die Krystalle sind zerfliesslich, sie werden durch Wasser zersetzt.

Als Eisensalmiak, *Ammonium muriaticum martiatum* s. *martiale*, wird durch wechselnde Mengen von Eisenchlorid gelb oder roth gefärbter Salmiak bezeichnet. Früher wurde dieses Präparat auf trockenem Wege bereitet durch Sublimiren eines Gemenges von 1 Thl. Eisenoxyd mit 16 Thln. Salmiak; es verflüchtigt sich zuerst Salmiak, später daneben in steigender Menge Eisenchlorid; das sehr ungleichartige Sublimat, welches nach dem geringeren oder grösseren Gehalt an Eisenchlorid theils weiss, später gelb bis braungelb ist, *Flores salis ammoniaci martiales* früher genannt, muss daher zerrieben und gemengt werden. Statt mit Eisenoxyd kann auch der Salmiak mit Eisenchlorid ge-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 87. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 375; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 410. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 53. — [4]) Compt. rend. T. LII, p. 757. — [5]) Compt. rend. T. LII, p. 94.

mengt sublimirt werden; auch hier ist das Gemenge jedoch ungleichmässig.

Gewöhnlich wird jetzt das *Ammonium muriaticum martiatum* der Officinen auf nassem Wege dargestellt, indem man eine Lösung von Eisenchlorid (1 Thl.) und Salmiak (3 bis 24 Thle.) verdampft. Die so erhaltenen Krystalle sind auch nach der gleichen Vorschrift dargestellt von veränderlicher Zusammensetzung, sie enthalten von 0,5 Proc. bis über 5 Proc. Eisenchlorid, und sind nach der Menge von Eisen morgenroth oder dunkel- bis hellgelb; es sind Würfel, die oft so aneinander gereiht sind, dass sie Rhomboëder zu sein scheinen. Nach Genth's Beobachtung krystallisirt der Salmiak bei Gegenwart von Eisenchlorid leichter in gut ausgebildeten Octaëdern, die granatroth bis hellgelb sind nach der Menge des Eisens; oft bemerkt man an einem und demselben Krystall verschiedene Farben. Salmiak mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt, bildet beim Abdampfen zwischen 15° und 20° C. sehr regelmässig ausgebildete Rectanguläroctaëder; beim Erwärmen auf 25° bis 40° C. wandeln sich diese Krystalle in halbprismatische nadelförmige Krystalle um, die aber in kurzer Zeit an der Luft sich wieder in Rectanguläroctaëder rückbilden[1]). Die Krystalle des eisenhaltenden Salmiaks ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliessen bei grossem Eisengehalt, sie lösen sich in Wasser, beim Verdampfen der Lösung krystallisirt zuerst reiner Salmiak, später gelber, dann rother Eisensalmiak.

Das ganze Verhalten lässt keinen Zweifel, dass Eisenchlorid und Chlorammonium keine constante Verbindung mit einander bilden; man muss daher für dieses pharmaceutische Präparat an die bestimmte Vorschrift der betreffenden Pharmakopoe sich halten. Winckler schreibt vor, 1 Thl. krystallisirtes Eisenchlorid und 10 Thle. Salmiak mit 20 Thln. Wasser zum Kochen zu erhitzen, in ein hohes Gefäss zu filtriren und erkalten zu lassen; die sich ausscheidenden Krystalle enthalten 0,86 Proc. Eisenchlorid. Die Mutterlauge kann nicht mehr benutzt werden. Am zweckmässigsten ist es, Salmiak und Eisenchlorid in bestimmten Quantitäten zu mengen. Nach Mohr werden 12 Thle. Salmiak in möglichst wenig Wasser gelöst mit 1 Thl. krystallisirtem Eisenchlorid gemengt, unter Umrühren zur Trockne verdampft. Nach der preussischen Pharmakopoe werden zur Darstellung des *Ammonium hydrochloratum ferratum* 6 Thle. Salmiak in 12 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit 1 Thl. Eisenchloridlösung von 1,535 bis 1,540 specif. Gewicht vermischt, und damit im Wasserbade bei 60° bis 70° C. unter Umrühren zur Trockne abgedampft werden. Das orangefarbige Pulver enthält dann 2,5 Proc, Eisen oder 7,4 Proc. Eisenchlorid. — Die württembergische Pharmakopoe lässt 15 Thle. Salmiak mit 1 Thl. krystallisirtem Eisenchlorid in Wasser lösen, und bei gelinder Wärme unter Umrühren zur Trockne verdampfen.

Kalium-Eisenchlorid, $2\,K\text{Cl} . Fe_2\text{Cl}_3 + 2\,\text{HO}$, krystallisirt beim Verdampfen einer Lösung von Chlorkalium in überschüssigem Eisenchlorid in kleinen gelbrothen schiefen rhombischen (?) Krystallen. Mit wenig Wasser in Berührung löst sich nur das Chloreisen, während Chlorkalium zurückbleibt, in mehr Wasser lösen sie sich vollständig; wird die Lösung wenig abgedampft, so krystallisirt zuerst Chlorkalium,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 164.

wird aber hinreichend abgedampft, so bilden sich wieder Krystalle des Doppelsalzes (Fritzsche[1]).

Ein Ammonium-Kalium-Natrium-Doppelsalz $2 M Cl . Fe_2 Cl_3 + 2 HO$ (12,1 Proc. Kalium auf 6,2 Ammonium und 0,16 Natrium enthaltend), findet sich neben sublimirtem Eisenchlorid in den Kratern der Vulcane, und bleibt nach Zerfliessen des Chlorids in rubinrothen Reguläroctaëdern zurück, die sich über Schwefelsäure trocknen lassen; das Doppelsalz ist auch leicht zerfliesslich und lässt sich schwierig ohne Zersetzung umkrystallisiren (Kremers[2]).

Natrium-Eisenchlorid ist, nach Deville, eine bei 200° C. schmelzende und bei dieser Temperatur sehr leichtflüssige Verbindung.

Das Eisenchlorid dient für verschiedene arzneiliche Zwecke, häufig zur Darstellung von Eisenoxydhydrat; es ist in neuerer Zeit vielfach bei Aneurismen nnd Varicen angewendet, und dient in wässeriger Lösung als ausgezeichnetes blutstillendes Mittel. Einige Tropfen von wässerigem Eisenchlorid (*Liquor ferri sesquichlorati*) bewirken schnell das Coaguliren einer Eiweisslösung. Liebig hat vorgeschlagen, concentrirte Eisenchloridlösung bei der Kohlen-Zinkkette statt Salpetersäure anzuwenden; nach Buff muss man der Lösung etwas Salzsäure zusetzen und das Zink dann in Kochsalzlösung tauchen. Eine solche Kette zeigt sich aber weniger kräftig als die Bunsen'sche. *Fe.*

Eisenchlorit, syn. Delessit.

Eisenchrom, syn. Chromeisenerz.

Eisenchrysolith, syn. Hyalosiderit.

Eisenchyaziksäure, syn. Ferrocyanwasserstoff.

Eisencyanide. Diese Körper sind in reinem Zustande unverbunden nicht mit Sicherheit bekannt; sie bilden mit Cyan zusammengesetzte Radicale, wie sie im Ferrocyan und Ferridcyan (s. d. genannten Art. u. d. Art. Cyanide) enthalten sind.

Wird ein reines Eisenoxydulsalz mit Cyankalium gefällt, so entsteht ein hellrothbrauner Niederschlag, vielleicht Eisencyanür, $Fe Cy$. Ebenso kann das beim Erhitzen von Ferrocyanammonium zurückbleibende gelbliche Pulver Eisencyanür sein. Der Zusammensetzung nach ist der durch Ferrocyankalium in Eisenoxydulsalzen entstehende weissliche Niederschlag, abgesehen von dem Gehalt an Ferrocyankalium, Eisencyanür, denn er enthält $Fe_3 Cy_3$; doch können wir hier nicht zweifeln, dass wir es mit dem isomeren Eisenferrocyanür, $2 Fe Cfy$, zu thun haben.

Ebenso ist das gewöhnliche Berlinerblau der empirischen Zusammensetzung nach Eisencyanürcyanid, $3 Fe Cy . 2 Fe_2 Cy_3$, und der aus Eisenoxydulsalzen durch Ferridcyankalium gefällte Körper ist $3 Fe Cy . Fe_2 Cy_3$. Bei beiden Verbindungen kann keine Rede davon sein, sie als gewöhnliche Doppelverbindungen von Eisencyanürcyanid anzusehen.

Das dem Eisenoxyd entsprechende Cyanid müsste sich durch Zersetzung von Cyankalium mit Eisenchlorid bilden. Das Eisenferridcyanid, $Fe_2 Cfdy$, hat die empirische Zusammensetzung wie Eisencyanid

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 483.

[2]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 79; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 191.

$Fe_2 Cy_3$. Der durch Zersetzung von Ferridcyanwasserstoff erhaltene grüne Körper kann seinen Elementen nach als wasserhaltendes Eisencyanid, $Fe_2 Cy_3 . HO$ betrachtet werden, seine Entstehungsweise und Eigenschaften sprechen nicht für diese Annahme. *Fe.*

Eisenepidot s. Epidot.

Eisenerde, blaue, syn. Vivianit. Eisenerde, grüne, syn. Hypochlorit.

Eisenerze. So kann man alle Mineralien bezeichnen, welche Eisen als wesentlichen Bestandtheil enthalten; dahin gehören neben den gleich zu erwähnenden Sauerstoffverbindungen das Titaneisen, der Chromeisenstein, die Eisensulfurete, wie der Pyrit oder Schwefelkies, der Markasit oder Strahlkies und der Pyrrhotin oder Magnetkies. Eisenerze im hüttenmännischen Sinne sind nur die Mineralien, welche Eisen in hinreichender Menge und in passender Verbindung enthalten, und die in genügender Quantität vorkommen, so dass man mit Vortheil im Grossen ein brauchbares Eisen darstellen kann. Hierzu werden ausschliesslich Sauerstoffverbindungen des Eisens verwendet, und auch nur solche, welche nicht viel Phosphorsäure, Schwefelsäure und Arsensäure (oder Phosphor, Schwefel und Arsen) enthalten, weil die Abscheidung dieser Körper, wie auch die des Schwefels aus dem Schwefelkiese, zu umständlich und zu kostspielig, aber doch nothwendig wäre, um ein für technische Zwecke brauchbares Eisen zu erhalten.

Die wichtigsten Eisenerze für Gewinnung von metallischem Eisen sind folgende:

1) Oxydulhaltende Erze: Spatheisenstein (Steiermark und Stahlberg bei Siegen) und Sphärosiderit (kohlensaures Eisenoxydul als Hauptbestandtheil enthaltend), die oft durch ihren Mangangehalt ausgezeichnet sind und besonders zur Stahlfabrikation (daher auch als Stahlstein bezeichnet) verwendet werden. Hierher gehört auch der für die Eisengewinnung besonders in Grossbritannien so wichtige Kohleneisenstein der Kohlenformation oder *Blackband* (*carbonaceous iron ore* in Schottland und Westphalen).

2) Oxyduloxydhaltende Erze. Hierher gehört der Magneteisenstein, der in Thüringen, Schlesien, besonders in Schweden, Norwegen und Russland vorkommt, und das ausgezeichnete schwedische Eisen (Danemora-Eisen) liefert. Hierher kann man das titanhaltende Magneteisen, und vielleicht auch das Titaneisen zählen (s. d. Art.). Es ist ein dichtes daher schwer reducirbares Erz.

3) Oxydhaltende Erze. Hierher sind die reinen Eisenoxyde zu zählen, Eisenglanz (Elba, Skandinavien), Eisenglimmer, Rotheisenstein, rother Glaskopf, faseriger Rotheisenstein oder Blutstein, die rothen Thoneisensteine (häufig in Nassau, Hessen, am Harz, in Frankreich, England u. s. w.) u. a.

Mit Wasser zu Hydraten von verschiedener Zusammensetzung verbunden, findet sich Eisenoxyd im Brauneisenstein (s. Bd. II, 2, S. 344), und den verschiedenen Varietäten desselben (s. unter Eisenoxydhydrat), dann im Gelbeisenstein, und mit Thon gemengt im thonigen Brauneisenstein und im thonigen Gelbeisenstein. Auch das Bohnerz ist thoniges Eisenoxydhydrat. Die früher von Walchner ausgesprochene Ansicht, es sei kieselsaures Eisenoxydul, ist unhaltbar; dass das

Eisenoxydhydrat des Bohnerzes sich in vielen Fällen durch Umwandlung von kohlensaurem Eisenoxydul gebildet habe, ist wohl nicht zu bezweifeln.

Auch der Raseneisenstein (Limonit, Sumpferz, Quellerz oder Wiesenerz u. s. w.) ist unreines Eisenoxydhydrat, meistens auch etwas Phosphorsäure und Schwefelsäure enthaltend. Selten ist wohl die Verwendung von Franklinit (zinkischem Eisenerz, Eisen, Zink und Mangan enthaltend, nach Jackson 66 Proc. Eisenoxyd enthaltend) und Titaneisen als Erze zur hüttenmännischen Gewinnung von Eisen.

Die zu verhüttenden Eisenerze sind Gemenge von Eisenoxyden oder deren Hydraten mit Thon oder Kalkstein oder Quarz, welche Substanzen einzeln oder gemengt vorhanden sind. Wie begreiflich, ist es wesentlich, dass die Menge der fremden Bestandtheile im Eisenerz nicht zu bedeutend ist, deshalb werden sie zum Theil bei der Gewinnung der Erze von der tauben Gangart durch Handarbeit so weit wie möglich geschieden. Eine Reinigung durch Waschen oder Schlämmen oder überhaupt durch künstliche Aufbereitung findet seltener statt, weil der Preis des Eisens es nothwendig macht, möglichst wenig Arbeit auf die Gewinnung und Aufbereitung der Erze zu verwenden; abgesehen von der Art der Beimengungen ist es wesentlich, dass ihre Quantität nicht zu gross sei; der Eisengehalt der Erze fällt von 70 Proc. bis auf 20 Proc. Metall, ärmere Erze werden wohl nicht leicht verschmolzen; der durchschnittliche Gehalt der Erze mag etwa zwischen 30 und 40 Proc. betragen. Arme Eisenerze bleiben unbenutzt, oder werden sehr reichen Erzen zugesetzt.

Ausser der Quantität der fremden Bestandtheile kommt namentlich die Natur derselben in Betracht, indem manche Substanzen selbst in geringer Menge schädlich auf das Verhalten des Eisens beim Verhütten wirken, wie Schwefel, Phosphor, Arsen, Kupfer u. a., während andere Beimengungen eher günstig wirken, so befördert Mangan z. B. die Schmelzbarkeit. Andere Gemengtheile machen das Erz zunächst strengflüssig wie Quarz, Schwerspath u. a. Endlich kommt auch die physikalische Beschaffenheit in Betracht, indem eine grosse Dichtigkeit der Erze ihre Reducirbarkeit erschwert, daher das Rösten oft nothwendig, weil dadurch die Erze lockerer werden.

Die Untersuchung der Eisenerze kann auf nassem oder auf trockenem Wege vorgenommen werden.

Die Untersuchung der Erze auf nassem Wege kann zum Zweck haben, alle Bestandtheile derselben qualitativ und quantitativ zu ermitteln, oder man will nur die Menge des Eisens bestimmen.

Den meisten Eisenerzen wird durch fortgesetztes Kochen mit Salzsäure alles Eisen entzogen, der unlösliche Rückstand ist Gangart, Thon, Quarz u. dergl., durch Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali kann er näher untersucht werden. Die Lösung in Säure enthält ausser Eisen Mangan, Thonerde, Kalk, Magnesia, Alkalien und geringe Mengen Kieselsäure, seltener Kupfer- oder Zinkoxyd, häufig sind wohl Spuren von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure nachzuweisen; bei den betreffenden Artikeln ist angegeben, wie diese einzelnen Bestandtheile erkannt und bestimmt werden können. In meist sehr geringer Menge vorhanden sind wohl Kupfer, Blei, Titan, Vanadin, Chrom, Molybdän und Wolfram, die letzten 5 Metalle können in ähnlicher Weise wie im Roheisen nachgewiesen werden, am besten durch Schmelzen der gepulverten Erze mit kohlensaurem und salpeter-

saurem Alkali; man erhält so eine Auflösung, welche neben kieselsaurem, arsen- und phosphorsaurem Alkali auch Titansäure, Vanadinsäure, Chromsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure an Alkali gebunden enthält.

Lässt sich dem Erze durch Kochen mit Säure nicht alles Eisenoxyd entziehen, so wird es nach dem Pulvern (welches nöthigenfalls durch Glühen und Abschrecken erleichtert wird) mit kohlensaurem oder saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen, wonach die geschmolzene Masse mit Wasser oder wässeriger Säure gelöst, durch Abdampfen von Kieselerde befreit, und weiter auf die angegebenen Bestandtheile untersucht wird.

Bei der vollständigen quantitativen Analyse der Eisenerze ist aber namentlich auch der Gehalt derselben an Wasser und Kohlensäure zu ermitteln; das Wasser wird am sichersten durch Glühen in einer Glasröhre ausgetrieben, und dann in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen; die Kohlensäure wird durch den Gewichtsverlust in dem Will-Fresenius'schen oder einem ähnlichen Apparate bestimmt. Ist Wasser allein oder Kohlensäure allein vorhanden, so giebt der Gewichtsverlust allein schon ihre Menge an. Oft genügt es überhaupt nur den Glühverlust der Eisenerze zu bestimmen.

Wenn es sich darum handelt, den Eisengehalt eines Erzes zu bestimmen, so kann nach dem gewöhnlichen analytischen Verfahren das Eisen, was als Oxyd vorhanden sein muss, aus seiner sauren Lösung mittelst Ammoniak gefällt, und dann von der gleichzeitig gefällten Thonerde nach einer der früher (s. S. 573) beschriebenen Methoden getrennt werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens ist besonders für technische Zwecke die Methode von Fuchs (s. S. 568) sehr geeignet, nur sind alle nöthigen Vorsichtsmassregeln zu beobachten. Oder man bestimmt das Eisen nach einer der volumetrischen Methoden (s. S. 574); natürlich muss für die erstere Bestimmungsmethode alles Eisen als Oxyd, für die volumetrischen Methoden je nach dem Verfahren vollständig als Oxydul oder als Oxyd vorhanden sein; wie hier die Oxydation oder Reduction, wenn solche nöthig ist, vorzunehmen sei, ist früher beschrieben.

Natürlich kann auch, Oxyd und Oxydul, jedes für sich bestimmt werden, wenn beide vorhanden sind. Gewöhnlich ist es nur erforderlich, den Gehalt der Erze an metallischem Eisen zu berechnen.

Das Probiren der Eisenerze auf trockenem Wege, die Schmelzprobe, hat neben dem Zweck der Bestimmung des Eisengehaltes oder richtiger des auszubringenden Eisengehaltes auch den Zweck, die Beschaffenheit des zu erzielenden Roheisens und meistens auch der Schlacke zu ermitteln; diese Probe ist im Wesentlichen eine Nachahmung des Hohofenprocesses im Kleinen.

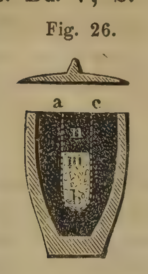
Zu dem Versuche mengt man 10 Grm. fein gepulvertes Eisenerz mit 3 bis 10 Grm. calcinirtem Borax (je nach der geringeren oder grösseren Quantität von Gangart); das Gemenge kommt in den Kohlentiegel[1]), Fig. 26, dieser wird verschlossen, und in einem passenden Zug-

---

[1]) Zur Anfertigung eines solchen Kohlentiegels trägt man einen consistenten Brei aus feinem Holzkohlenpulver mit etwas Wasser in getheilten Schichten in einen Thontiegel ein, und stampft die Masse mit einem hölzernen Stempel recht fest. Sobald eine Schicht festgedrückt ist, wird sie vor dem Eintragen einer neuen Schicht

ofen, in einer tragbaren Esse, oder in einem Sefström'schen Ofen (s. Bd. V, S. 633) bei allmälig gesteigerter Hitze, zuletzt bis zum Weissglühen erhitzt. Nach dem Erkalten findet man bei gelungener Probe einen wohl geflossenen Regulus von Roheisen, und darüber eine aus Borax und der Bergart gebildete Schlacke. Der Regulus wird sorgfältig von der Schlacke befreit gewogen; er soll grau sein, ohne bedeutende Ausscheidungen von Graphit; hat sich viel Graphit abgeschieden, so war die Schmelzhitze zu hoch; ist das Metall sehr weiss, so ist es leichtflüssig und manganhaltig, es ist dann unvollständig gekohlt, oder enthält Phosphor, Arsen oder Schwefel, auf die wie auf Mangan zu untersuchen ist. Die Schlacke darf weder mechanisch eingemengt Eisenkügelchen enthalten (die dann durch Schlämmen und mit Hülfe des Magnets aus der pulverisirten Schlacke ausgezogen werden), noch darf sie merkbare Mengen Eisen in chemischer Verbindung enthalten, was sich durch ihre grüne Farbe zu erkennen geben würde. Das Gewicht des Regulus wird nun wohl etwas zu gross gefunden, weil er neben Eisen noch Kohlenstoff enthält, dagegen ist jedenfalls eine geringe Menge Eisen in der Schlacke enthalten, so dass hier eine Ausgleichung stattfindet.

Fig. 26.



Anstatt des Borax kann man auch ein metallfreies Glaspulver anwenden, um die Bergart schmelzbar zu machen, oder man setzt dem Eisenerz beim Probiren sogleich den passenden Zuschlag zu, entweder Kreide, wenn die Bergart besonders Quarz oder Thon ist, oder man setzt Thon hinzu, wenn sie hauptsächlich Kalkstein ist. Will man sicher gehen, so unterwirft man das Erz zuvor einer beiläufigen Analyse, indem man zuerst 10 Grm. gepulvertes Erz gelinde glüht, um durch den Gewichtsverlust den Gehalt an Wasser und Kohlensäure zu bestimmen; man zieht dann eine andere Probe von 10 Grm. mit sehr verdünnter Salpetersäure aus, der Gewichtsverlust nach dem Auswaschen und Erhitzen ist Kohlensäure + Wasser + Kalk. Bei einer dritten Probe kocht man so lange mit Salzsäure aus, nach den früher angegebenen Methoden (s. auch unter Eisenoxyd S. 623), bis alles Eisen gelöst ist; der Rückstand ist Quarz und Thon, so dass man durch den Gewichtsunterschied mit der vorigen Probe auch den Gehalt an Eisenoxyd erfährt. Bei der Schmelzprobe versetzt man nun 10 Grm. des Eisenerzes nach den in der angegebenen Weise erhaltenen Resultaten mit so viel Thon oder Kreide, dass in der Probe etwa 3 Thle. Kreide auf 2 Thle. Thon kommen (Regnault). Man kann auch den Erzen neben dem Zuschlag noch Flussspath oder Flussspath und Borax zusetzen. Karsten nimmt auf 10 Grm. Eisenerz bei reichen Erzen 1 Grm. Flussspath und 1 Grm. calcinirten Borax; bei ärmeren Erzen 2,5 Grm. Flussspath und ebensoviel Kreide, und bei sehr armen Erzen ausserdem noch 1 Grm. Borax.

Bei kieselsäurefreien Erzen wird neben Flussspath etwas Thon

---

mit einem Messer rauh gemacht, weil ohne diese Vorsicht die nächste Schicht sich mit der vorigen nicht ganz fest vereinigen würde, wenigstens würde sie sich beim Erhitzen ablösen. Sobald der Tiegel hinreichend mit gestampfter Kohle gefüllt ist, wird die über dem Rande hervorstehende Masse mit einem Messer abgeschnitten; man macht dann in die Kohle eine Vertiefung mit abgerundetem Boden, und glättet deren Wände und den Boden mit einem starken abgerundeten Glasstabe (Regnault).

oder Quarz genommen. Oder man nimmt auf 10 Grm. der folgenden Erze:

Magneteisenstein	1 Grm.	Kreide	2,5 Grm.	Flussspath
Eisenglanz	0,5 „	„	2,5 „	„
Rotheisenstein . .	2,5 „	„	2,5 „	„
Brauneisenstein .	2,0 „	„	2,0 „	„
Thoneisenstein .	2,5 bis 3,0 „	„	2,5 bis 3,0 „	„
Spatheisenstein .	1,0 „	Thon	2,0 bis 3,0 „	„

Wenn der Zuschlag richtig getroffen und die Probe hinreichend erhitzt war, so erhält man neben einem Regulus von guter Beschaffenheit (s. oben) eine gute Schlacke, die vollständig geflossen graugelblich, zuweilen violett, emailartig mit muschligem Bruch, zuweilen auch glasig ist. Ist die Schlacke steinig oder erdig, gelb, grau oder braun mit rauhem Bruch, so enthält sie zu viel Basen; ein grosser Ueberschuss von Kalk macht dass sie beim Berühren leicht zerfällt. Wenn es dagegen an Basen fehlt, so ist die Schlacke zu reich an Kieselsäure, sie ist dann glasig, mehr oder weniger durchsichtig, von grüner Farbe (von Eisenoxydul) und leicht zerbrechlich. Die Resultate einer gelungenen Eisenprobe geben die nöthigen Anhaltspunkte für das Ausschmelzen der Erze im Grossen (s. unter Eisen, kohlenstoffhaltendes). *Fe.*

Eisenextract heisst ein altes pharmaceutisches Präparat, welches unreines äpfelsaures Eisenoxydoxydul enthält. Man unterscheidet mit Aepfeln und mit Quitten dargestelltes Extract: *Extr. ferri* (s. *Martis*) *pomatum* u. *Extr. ferri cydoniatum*. Die Früchte werden auf einem Reibeisen zerrieben, der Brei [1]) mit $^1/_6$ Eisenfeile gemengt und damit in der Wärme einen Tag digerirt, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, man kocht die Masse dann kurze Zeit in einem blanken eisernen Gefäss, colirt und dampft die klare Flüssigkeit zum Extract ein. Das Eisenextract ist eine schwarzbraune zerfliessliche Masse, von süsslichem eisenhaft zusammenziehendem Geschmack, sie löst sich leicht aber nicht klar in Wasser oder wässerigem Weingeist (*Tinct. ferri cydoniata* oder *pomata*); sie wird mit der Zeit zuweilen körnig. Das Extract ist ein Gemenge von äpfelsaurem Eisenoxydul und Oxyoxydul mit den löslichen Bestandtheilen der Früchte, Extractivstoff, Salze, Zucker u. s. w. Es muss die nöthige Menge Eisen enthalten, was durch Einäschern und Bestimmung des Eisens im Rückstand ermittelt werden kann. *Fe.*

Eisenfluoride. Eisen verbindet sich mit Fluor wie mit Chlor oder Brom in zwei Verhältnissen, zu Fluorür und Fluorid.

Eisenfluorür.

Einfach-Fluoreisen, *Fluoretum ferrosum*. Formel: FeF. Bildet sich beim Auflösen von Eisen in wässeriger Flusssäure unter Wasserstoffentwickelung, und krystallisirt in dem Maasse, als sich die Säure mit Eisensalz sättigt, oder beim Abdampfen in kleinen farblosen rectangulären Tafeln, welche Wasser enthalten und durch vorsichtiges Erhitzen dasselbe verlieren ohne sich zu zersetzen. Das wasserfreie Eisenfluorür wird durch Glühen auch an der Luft nicht verändert; das

[1]) Statt des Breies den ausgepressten Fruchtsaft mit Eisen zu digiriren, ist nicht zweckmässig, weil das Eisen sich zu Boden setzt, daher weniger Berührung mit der Luft und also weniger leicht Lösung stattfindet.

wasserhaltende Salz färbt sich an der Luft allmälig gelb; rasch erhitzt, oxydirt es sich theilweise unter Verlust von etwas Flusssäure. Die wasserhaltenden Krystalle lösen sich schwierig in reinem Wasser, leichter in Säuren. Das Eisenfluorür bildet mit Kaliumfluorid ein lösliches, in körnigen Krystallen krystallisirbares Doppelsalz: KF . FeF (Berzelius).

Eisenfluorid.

Anderthalb-Fluoreisen, *Fluoretum ferricum.* Formel: $Fe_2 F_3$. Wird durch Auflösen von Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat in wässeriger Flusssäure erhalten; das Salz krystallisirt beim Verdampfen in blass fleischrothen Krystallen. In einem Platintiegel vor der Gebläselampe stark erhitzt, schmilzt es, zuweilen zeigen sich an der umgeschmolzenen Oberfläche kleine farblose Würfeln des Fluorids, während die geschmolzene Masse, vielleicht durch Bildung von etwas Oxyd, rosenroth gefärbt ist. Das Eisenchlorid ist isomorph mit Fluoraluminium, leichter schmelzbar und eben so flüchtig wie dieses (Deville[1]).

Das Eisenfluorid löst sich langsam aber vollständig in Wasser zu einer farblosen süsslich und herbe schmeckenden Flüssigkeit. Wird diese Lösung mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich basisches Salz als ein nach dem Trocknen rostgelbes Pulver ab.

Werden die Lösungen von Eisenfluorid und Fluorkalium kochend mit einander gemischt, so scheiden sich beim langsamen Erkalten krystallinische farblose schwerlösliche Doppelsalze ab; tröpfelt man das gelöste Eisenfluorid in die Lösung des Fluorkaliums, so ist das Salz $3 KF . Fe_2 F_3$; bringt man umgekehrt das Kaliumsalz zu dem Eisensalz, so entsteht: $2 KF . Fe_2 F_3$ (Berzelius).

Eisenfrischen, Eisenfrischprocess, s. unter Eisen, kohlenstoffhaltendes, Schmiedeisen.

Eisengelb, Marsgelb. Ein durch Fällen von Eisenvitriol mit Kalkmilch bei Luftzutritt erhaltenes Gemenge von Eisenoxydhydrat mit Gyps, welches beim Erhitzen nach der Stärke desselben rothgelb, roth oder braun wird, und demnach als Eisenorange, Eisenroth oder Eisenbraun bezeichnet wird.

Eisenglanz, Eisenglanzerz, Glanzeisenerz, wird das krystallisirte und krystallinische Rotheisenerz genannt, welches sich von den anderen Varietäten durch eisenschwarze Farbe und metallischen Glanz unterscheidet. Der Eisenglanz krystallisirt hexagonal und ist als Eisenoxyd isomorph mit dem Korund (der Thonerde). Auch künstlich lässt sich das Eisenoxyd in solchen Krystallen erhalten (s. Eisenoxyd S. 621). Die Krystalle sind sehr verschieden, und zeigen bald mehr rhomboëdrischen, bald tafelartigen, bald prismatischen, auch pyramidalen Habitus. Die Grundgestalt ist ein dem Hexaëder nahe stehendes Rhomboëder, dessen Endkanten $= 86^0$ sind, dasselbe findet sich mit den Basisflächen combinirt, welche vorherrschend ausgebildet sechsseitige Tafeln mit schrägen Randflächen darstellen. Oft bildet auch dieses Rhomboëder Combinationen mit einer hexagonalen Pyramide $^4/_3$ P 2, deren Endkanten $= 128^0$

---

[1]) Compt. rend. T. XLIII, p. 970; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 398.

sind und mit dem stumpfen Rhomboëder $^1/_4$ R, dessen Endkanten = 142°58′ sind, so an den Krystallen von der Insel Elba; häufig finden sich sechsseitige tafelartige Krystalle mit geraden Randflächen, durch die Combination der Basisflächen mit dem hexagonalen Prisma ∞ P 2, woran noch manche andere Gestalten untergeordnet vorkommen, wie R, $^4/_3$ P 2, ∞ R u. a. m. Der Eisenglanz ist spaltbar parallel R und 0 R, selten deutlich, die Krystalle sind meist in Drusen aufgewachsen, auch mit einander in Gruppen verwachsen, wie die mit dem Namen Eisenrosen benannten Gruppen tafelartiger Krystalle, und bilden krystallinisch-körnige bis dichte, oder krystallinisch-blättrige bis schuppige Aggregate. Er ist eisenschwarz, ins Stahlgraue geneigt, bisweilen ins Röthliche, hat bräunlich schwarzes bis rothes Strichpulver; das specif. Gewicht = 5,1 bis 5,3 und die Härte = 6,0 bis 6,5. Er wirkt mehr oder weniger auf die Magnetnadel und ist bisweilen polarisch magnetisch. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar und wird in der Reductionsflamme magnetisch, in Säuren ist er sehr langsam auflöslich.

Der Eisenglanz scheint ein eigenthümliches Verhältniss zu dem Rutil zu haben, welcher in Krystallen des Eisenglanzes aus der Schweiz häufig eingelagert und aufgewachsen vorkommt, und zwar in bestimmten durch die Nebenachsen bedingten Richtungen. Aus diesem gleichzeitigen Vorkommen des Rutil im Eisenglanz erklärt sich auch der geringe Gehalt an Titansäure in dem Basanomelan genannten Eisenglanz der Schweiz, ohne dass derselbe als ein wesentlicher Bestandtheil desselben anzusehen ist. *K.*

Eisenglimmer wird der Eisenglanz genannt, wenn er in dünnen Blättern oder Schuppen vorkommt, welche bisweilen zu blättrigen oder schuppigen Massen mit schiefriger Absonderung verwachsen Eisenglimmerschiefer bilden. *K.*

Eisengranat wird derjenige Granat genannt, welcher Eisenoxyd (der Kalkeisengranat) oder Eisenoxydul (der Eisenthongranat) enthält. *K.*

Eisengraphit, der dem kohlenstoffhaltenden Eisen mechanisch beigemengte krystallinische Kohlenstoff, welcher beim Behandeln des Eisens mit Säuren und alkalischen Laugen in mehr oder weniger deutlich blätterigen Massen zurückbleibt, neben Kohlenstoff Silicium und etwas Eisen haltend (s. unter Eisen, kohlenstoffhaltendes, Verhalten).

Eisengrün, syn. Dufrenit.

Eisengyps, syn. Vivianit.

Eisenhammerschlag s. Eisenoxydoxydul.

Eisenjodide. Von diesen Verbindungen ist nur das dem Oxydul entsprechende Jodür mit Sicherheit bekannnt, welches sich leicht direct bildet. Wird Eisen mit überschüssigem Jod zum Glühen erhitzt, so bildet sich, wie es scheint, ein höheres Jodid, welches unter der Glühhitze zerfällt, in Joddampf und Eisenjodür[1]).

[1]) Wanklyn u. Carius, Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 71.

Eisenjodür.

Einfach-Jodeisen, *Jodetum ferrosum*. Formel: FeI. Wenn Jod mit etwas überschüssigem Eisen zusammengerieben oder erhitzt wird, so entsteht unter Wärmeentwickelung braunes Eisenjodür, das bei Rothglühhitze schmelzbar ist, und dann nach dem Erkalten eine graue blättrige Masse bildet; es verflüchtigt sich bei stärkerer Hitze. Das Eisenjodür löst sich leicht in Wasser, diese Lösung bildet sich direct beim Digeriren von 1 Thl. Eisen mit 2 bis 4 Thln. Jod; die blassgrüne Lösung giebt beim Abdampfen in Berührung mit Eisen und bei Abschluss der Luft grüne zerfliessliche Krystalle, FeI + 5 HO. Die Krystalle so wie die Lösung färben sich an der Luft ausserordentlich rasch braun unter Bildung von basischem Salz und Abscheidung von Eisenoxydhydrat und Jod. Die feste wie die gelöste Verbindung lässt sich daher nicht ohne Zersetzung aufbewahren; am besten halten sie sich nach Zumischen von hinreichendem Zucker oder Milchzucker. Man hat verschiedene Vorschriften[1]); Mohr schreibt vor 1 Thl. Jod mit Wasser und Eisen in Eisenjodür zu verwandeln, das Filtrat mit 25 Thln. *Syrup simplex* zu mengen, und schnell das Ganze auf 25 Thle. zu verdampfen; 20 Thle. Syrup enthalten dann 1 Thl. Eisenjodür. Am besten wird das Jodür jedes Mal frisch bereitet, was um so weniger Schwierigkeit bietet, da seine Bildung aus den Elementen bei Gegenwart von Wasser so schnell erfolgt.

Das Eisenjodür löst leicht Jod auf; wenn man zu 3 Atomen Eisenjodür 1 Atom Jod setzt, so bildet sich eine braune Lösung (Fe_3I_4), die mit kohlensaurem Kali zersetzt Jodkalium und schwarzes Eisenoxyduloxydhydrat bildet; man ist zweifelhaft, ob die braune Eisenlösung jodhaltendes Jodür enthält oder ein dem Magneteisen entsprechendes Jodür-Jodid.

Eisenjodid.

Anderthalb-Jodeisen, *Jodetum ferricum*. Formel: Fe_2I_3. Ist nicht mit Sicherheit bekannt und jedenfalls sehr unbeständig. Es entsteht wahrscheinlich beim Erhitzen von Eisen in überschüssigem Joddampf. Beim Auflösen in Wasser bekommt man eine braunrothe Lösung, welche sich verhält wie die beim Zusammenbringen von Eisenjodür mit der nöthigen Menge Jod oder beim Auflösen von Eisenoxydhydrat und Jodwasserstoff erhaltenen Flüssigkeiten. Sie geben beim Erhitzen freies Jod, an der Luft scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur Eisenoxydhydrat ab, die Lösungen geben im Wesentlichen die Reaction von Eisenoxydulsalz. Bei Gegenwart von Wasser scheint das Eisenjodid sich zu zerlegen in Jodür und Jod. Beim Digeriren von Jodwasserstoffsäure mit überschüssigem Eisenoxydhydrat lösen sich 5 Atome des Oxyds auf 1 Atom Säure (Béchamp), es bildet sich ein lösliches basisches Salz neben Eisenjodür und freiem Jod. *Fe.*

Eisenkalk, syn. Eisenspath und Ankerit.

---

[1]) Vergl. Kerner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 182 u. 187; Bd. XXX, S. 117. — Preuss, Ebendas. Bd. XXIX, S. 329. — Wackenroder, Archiv d. Pharm. Bd. LVIII, S. 176. — Geisseler, Ebendas. S. 349. — Mohr, Comment. z. preuss. Pharm. 2. Aufl. Bd. I, S. 397.

Eisenkalkspath, syn. **Breunerit** (s. Bd. II, 2, S. 454).

Eisenkies wird entweder ausschliesslich der Schwefelkies oder Pyrit genannt oder man nennt „Eisenkiese" die Schwefelverbindungen des Eisens überhaupt, also auch den Strahlkies oder Markasit und den Pyrrhotin oder Magnetkies, so dass man sie dann als Gelbeisenkies, Graueisenkies und Magneteisenkies unterscheidet. *K.*

Eisenkies gewöhnliches, syn. **Schwefelkies** Bd. VII, S. 471.

Eisenkies prismatischer, syn. **Strahlkies** Bd. VIII, S. 340.

Eisenkiesel wird der mit gelbem, braunem oder rothem Eisenocher imprägnirte Quarz genannt, welcher entweder krystallisirt oder in körnigen Aggregaten von Krystallen, oder derb und dicht vorkommt. Solche Eisenkiesel sind zum Theil einfarbig, zum Theil mehrfarbig, je nachdem das Pigment derselben Art oder verschiedenartig ist. Kugelbildungen des Eisenkiesels, welche aus radial gestellten linearen Krystalloïden bestehen und von Kenngott[1]) und von W. Haidinger[2]) beschrieben wurden, nannte der Letztere Kieselpisolith, weil sie eine dem Erbsenstein analoge Bildung zeigen. *K.*

Eisenkitt nennt man überhaupt die zum Verkitten von Eisen brauchbaren Kitte, namentlich auch ein Gemenge von Eisenfeilspänen mit Schwefel und Salmiak, welches hierfür wie zum Kitten von Stein und dergleichen dienen kann (s. unter Kitte, Bd. IV, S. 364).

Eisenkobaltkies, Eisenkobalterz, ist eisenhaltiger Smaltit oder Speiskobalt, auch eisenhaltiger Kobaltin oder Glanzkobalt genannt worden. *K.*

Eisenkugeln s. **Stahlkugeln** Bd. VIII, S. 181.

Eisenkupfergrün, eisenschüssiges Kupfergrün, *Cuivre hydrosiliceux résinite*, eine eisenhaltige Varietät des Kieselkupfers, welche pistazien-, oliven- bis schwärzlich grün gefärbt ist. Zu bemerken ist hierbei jedoch, dass Werner den faserigen Olivenit auch eisenschüssiges Kupfergrün genannt hat, wodurch hin und wieder beide mit einander verwechselt werden. *K.*

Eisenlasur, syn. **Vivianit**.

Eisenlebererz wurde dichtes Brauneisenerz von Slatoust am Ural genannt.

Eisenlegirungen. Die Legirungen des Eisens sind wenig bekannt. Beim Ausschmelzen von Metallen nimmt häufig Eisen etwas von den fremden Metallen, und die fremden Metalle nehmen dagegen etwas Eisen auf. Kohlenstoffhaltendes Eisen nimmt vielleicht eine geringe Menge anderer Metalle auf (s. unter Stahl). Weichere Metalle erhalten oft durch Aufnahme von einigen Tausendtheilen Eisen grössere

---

[1]) Dessen Uebersicht 1853, S. 102. — [2]) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt Bd. VII, S. 194.

Härte, zuweilen auch grössere Festigkeit. Silber, Zinn, Zink, Antimon (*Regulus antim. martial*) werden durch etwas Eisen viel härter (s. d. Metalle). Eigentliche Legirungen lassen sich durch Zusammmenschmelzen der Metalle mit Eisendraht unter einer metallfreien Glasglocke im Gebläseofen darstellen, wobei Zusatz von etwas Eisenoxyd die Entkohlung des Eisens bewirkt.

Eisen-Aluminium. Eine Legirung beider Metalle, im Verhältniss nahezu entsprechend Al_2Fe, wird durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. Aluminium mit 5 Thln. Eisenchlorür und 20 Thln. Chlorkalium-Natrium und Behandeln des krystallinischen Regulus mit sehr verdünnter Salzsäure erhalten; die Legirung bleibt in eisenfarbigen sechsseitigen Prismen zurück; Salzsäure wirkt auf sie ein, und Natronlauge löst etwas Aluminium daraus auf (Michel[1]).

Andere Legirungen aus Chloraluminium, Eisenfeile und Kalk dargestellt s. Bd. I, S. 631.

Eisen und Gold. 1 Thl. Eisen giebt mit $^1/_4$ Thl. Gold einen silberweissen, mit 1 Thl. Gold eine graue Legirung.

Eisen und Kalium, im Verhältniss Fe 4 K, wird durch Glühen von 12 Aeq. Eisenfeile mit 8 Aeq. Weinsteinpulver erhalten; das Metall sieht wie Schmiedeisen aus, ist sehr hart, lässt sich schmieden und schweissen, oxydirt sich rasch an der Luft und im Wasser.

Eisen und Blei s. unter Bleilegirungen Bd. II, 2, S. 93.

Eisen und Kupfer. Reines Eisen lässt sich mit Kupfer eher zusammenschmelzen als Kohlenstoffeisen; 1 Thl. Eisen mit 1 bis 100 Thln. Kupfer zusammengeschmolzen, giebt eine Legirung deren Härte mit dem Gehalt an Eisen abnimmt; ein Gemenge von 1 Thl. Eisen und 2 Thln. Kupfer zeigt auch grosse Festigkeit; bei weniger Kupfer ist der Bruch zackig und die Festigkeit geringer.

Aus Kupferkiesen werden Legirungen von Eisen und Kupfer in verschiedenen Verhältnissen erhalten; diese sind hart magnetisch, eisenfarbig bis kupferroth und haben meist blättrigen Bruch (Mushet).

Eisen und Nickel lassen sich leicht zusammenschmelzen; diese Legirungen rosten zum Theil weniger leicht als Eisen, und können daher in manchen Fällen Beachtung finden. 1 Thl. Eisen mit 0,03 Thln. Nickel ist weiss, von 7,80 specif. Gewicht, dehnbar wie Eisen, aber minder leicht rostend. 1 Thl. Eisen mit 0,1 Thl. Nickel ist grauweiss ins gelbliche, von 7,85 specif. Gewicht, weniger dehnbar und weniger leicht rostend als Eisen. 1 Thl. Eisen mit $1^1/_2$ Thln. Nickel ist ein graues ziemlich hartes, völlig dehnbares und magnetisches Metall. Das Meteoreisen enthält immer Nickel in wechselnden Mengen, 8 bis 24 Proc. (s. Meteorstein).

Eisen und Silber. Eisen soll beim Schmelzen etwas Silber aufnehmen.

Eisen und Wismuth. Wismuth nimmt beim Schmelzen Eisen auf, eine Legirung von 3 Thln. Wismuth und 1 Thl. Eisen ist noch magnetisch.

Eisen und Wolfram sollen sich zusammen schmelzen lassen; eine solche Legirung ist im Wolframstahl enthalten. Diese Legirung lässt sich direct darstellen, oder nach Bernoulli[2]) durch Zusammen-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 104.
[2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 362.

schmelzen von Wolframsäure mit Eisen und Kohle; wendet man nicht zu viel Wolframsäure und graphithaltendes Eisen an, so bewirkt der freie Kohlenstoff schon die Reduction der Wolframsäure; der gebundene Kohlenstoff des weissen Roheisens bewirkt diese Reduction nicht. Das kohlenstoffhaltende Wolframeisen lässt sich wie Stahl härten, und ist bei nicht zu grossem Gehalt an Wolfram schmiedbar.

Eisen und Zink. Eisen nimmt mit Zink erhitzt davon auf; beim Schmelzen von Zink in Kesseln von Guss- oder Schmiedeisen, so wie beim Eintauchen von Eisen in schmelzendes Zink bildet sich leicht sprödes brüchiges Eisen-Zink. Es setzen sich zuweilen krystallinische Verbindungen von eisenhaltendem Zink ab (s. Zink).

Eisen und Zinn lassen sich in verschiedenen Verhältnissen direct vereinigen; eine Legirung von 2 Thln. Eisen und 1 Thl. Zinn (nahe $FeSn$) ist weiss, strengflüssig, hart und wenig streckbar. In einer schmiedeisernen Retorte, in der wiederholt Zinnamalgam destillirt war, bildet sich eine Legirung, welche, durch Salzsäure oder Salpetersäure von überschüssigem Zinn befreit, in weissen glänzenden spröden quadratischen Nadeln (aus 57,9 Thln. Eisen und 42,1 Thln. Zinn = Fe_3Sn) zurückbleibt, von 8,73 spec. Gew.; strengflüssig; sie rostet mit Wasser befeuchtet an der Luft nicht, sie wird auch von starker Salpetersäure selbst in der Luft nicht angegriffen, kochende Salzsäure löst sie langsam, Königswasser leicht.

Deville und Caron[1]) erhielten eine in glänzenden breiten Blättern krystallisirende Legirung, $FeSn$, welche von Salzsäure nur wenig angegriffen wird.

Eine Legirung von $FeSn_2$ blieb bei Darstellung von Zinnsalz aus Bancazinn zurück in feinen wahrscheinlich quadratischen Krystallnadeln von 7,44 specif. Gewicht, die Nadeln sind bei Weissglühhitze schmelzbar; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch und ist jetzt magnetisch. Die Krystalle sind in Salzsäure und Salpetersäure fast unlöslich, leicht löslich in Königswasser; sie verbrennen in der Flamme eines Kerzenlichts (Nöllner[2]). *Fe.*

Eisenmanganwolframsäure nimmt Laurent[3]) als eigenthümliche Verbindung an, sie enthält die Elemente von Wolframsäure, Eisenoxyd und Manganoxd.

Eisenmanganturmalin, s. unter Turmalin.

Eisenmann, Trivialname des Eisenglimmers.

Eisenmergel, syn. Thoneisenstein, wenn er kalkhaltig ist.

Eisenmohr, syn. Aethiops martialis (s. d. Art. und Eisenoxyduloxyd, und Eisenoxyduloxydhydrat). Die Bezeichnung Eisenmohr wird auch für erdiges Magneteisenerz gebraucht.

Eisenmulm, erdiges Magneteisenerz.

Eisennatrolith, syn. Bergemannit.

---

[1]) Compt. rend. T. XLVI, p. 920; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 58. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 233. — [3]) Compt. rend. T. XXXI, p. 692; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 307.

Eisennickelkies, $NiS + 2FeS$ nach Scheerer[1]), krystallinische feinkörnige Partien im grünlich schwarzen Amphibol von Guldbrandsdalen bei Lillehammer im südlichen Norwegen, mit Spaltungsflächen, anscheinend nach O, licht bronzefarben, im Striche dunkler, metallisch glänzend, undurchsichtig; Härte = 4,0; specif. Gewicht = 4,6; nicht magnetisch; vor dem Löthrohre geröstet mit Borax Reaction auf Eisen und Nickel zeigend. *K.*

Eisenniere, s. **Brauneisenerz**.

Eisennitrosulfurete, Eisennitrosulfüre. Bei gleichzeitiger Einwirkung von salpetrigsaurem Salz und Alkalimetallsulfuret auf Eisensalze bilden sich eigenthümliche Verbindungen, welche neben Schwefeleisen und Schwefelwasserstoff oder Alkalimetallsulfuret Stickoxyd enthalten, und daher vielleicht analog den Nitroferrocyaniden betrachtet werden können als Eisensulfurete, in welchen 1 Atom Schwefel durch die Elementengruppe NO_2 ersetzt ist. Diese Verbindungen, welche von Roussin[2]) entdeckt und untersucht sind, enthalten danach ein Eisenbisulfuret, in welchem der vierte Theil des Schwefels oder zuweilen auch die Hälfte durch die gleiche Anzahl Aequivalente Stickoxyd, NO_2, ersetzt ist: $Fe_2S_3(NO_2)$ oder $FeS(NO_2)$. Diese Nitrosulfurete werden erhalten, indem man zu einem Gemenge von salpetrigsaurem Alkali mit Schwefelammonium ein gelöstes Eisensalz setzt.

Eisenbinitrosulfuret, *Binitrosulfure de fer*. Formel: $Fe_3S_5H(NO_2)_2 = Fe_2S_3(NO_2) + FeS(NO_2) + HS$ oder $Fe_3S_4(NO_4)_2 + HS$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxydsulfat tropfenweise und unter stetem Umrühren zu einem Gemenge von gelöstem salpetrigsauren Kali und Schwefelammonium gesetzt, dann zum Kochen erhitzt, einige Minuten siedend erhalten und vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt; aus der intensiv gefärbten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Verbindung in Krystallen ab. Oder man nimmt eine Lösung von 21 Grm. trockenem salpetrigsauren Kali und 15 Grm. krystallisirtem Schwefelnatrium in 0,2 Liter Wasser, und setzt langsam 35 Grm. Eisenvitriol in 0,2 Liter ausgekochtem Wasser hinzu, kocht und filtrirt. Bei Anwendung von Eisenoxydulsalz scheidet sich kein Schwefel ab. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Krystalle sind schwarze nadelförmige bis 2^{mm} lange schiefe rhombische Prismen, sie lösen sich leichter in heissem (etwa in 2 Thln.) als in kaltem Wasser, leicht in Weingeist, Holzgeist, Amylalkohol und Essigsäurehydrat, sie lösen sich in jeder Menge in Aether und zerfliessen schon in Aetherdampf. Die Lösungen sind sehr intensiv gefärbt, schmecken erst styptisch dann anhaltend bitter; sie bleiben in ammoniakhaltender Luft unverändert, und lassen sich aus alkalischen Lösungen umkrystallisiren. Auf 115^0 bis 140^0 C. erhitzt, entwickeln sie röthliche Dämpfe, und geben Schwefel, schwefligsaures und salpetrigsaures Ammoniak und im Rückstand Eisen; bei raschem Erhitzen brennen sie ab. Die Mineralsäuren zersetzen die Verbindungen leicht unter Entwickelung röthlicher Dämpfe, organische Säuren zersetzen sie nicht.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LVIII, S. 316. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 285; Compt. rend. T. XLV, p. 224, T. XLVI, p. 224; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 120; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 252; Chem. Centralbl. 1858, S. 334; Bullet. de la soc. chim. 24. Fevr. 1860.

Chlor und Jod zersetzen sie unter Entwickelung von Stickoxyd und Abscheidung von Schwefel. Durch Kali und Ammoniak wird die Verbindung aus der Lösung gefällt, viel langsamer durch Natron. Uebermangansaures Kali, Bleihyperoxyd so wie Quecksilberoxyd zersetzen die Krystalle; viele Metallsalze geben mit der Lösung derselben Niederschläge unter Entwickelung von Stickoxyd. Cyankalium oder Cyanquecksilber wandelt die Krystalle in Nitroprussidverbindungen um.

Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff, Ferro- und Ferridcyankalium, so wie Gerbsäure zersetzen die Krystalle nicht, und geben damit keine Reaction auf Eisen; concentrirte Lösungen von kaustischem Kali oder Natron zersetzen die Krystalle nicht in der Kälte; beim Erhitzen damit wird Ammoniakgas und Eisenoxydhydrat abgeschieden, während aus dem Filtrat sich

Geschwefeltes Natrium-Eisennitrosulfuret, *Nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium* abscheidet. Dieser Körper, $Fe_2 S_3 NO_2 + 3 NaS$, bildet grosse schwarze Krystalle, die sehr bitter schmecken, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind. Die Krystalle werden bei 120° C. zersetzt; ihre Lösung wird durch Chlor, Jod oder Quecksilberoxyd unter Entwickelung von Stickoxyd zersetzt; sie giebt mit Metallsalzen Niederschläge; bei einigen auch unter Abscheidung von Stickoxydgas. Kali oder Ammoniak scheiden aus der Lösung krystallinische Verbindungen, Aetznatron verändert sie nicht, auch Schwefelammonium oder Ferrocyankalium zersetzt die Krystalle nicht, Ferridcyankalium giebt Stickoxydgas und Berlinerblau.

Wird das geschwefelte Natrium-Eisennitrosulfuret mit Säure versetzt, so scheiden sich röthliche Flocken ab, wahrscheinlich

Geschwefeltes Eisennitrosulfuret, Eisennitrosulfuretsulfhydrat (*Nitrosulfure sulfuré de fer*), $Fe_2 S_3 . NO_2 + 4 HS$, welches aber schon beim Auswaschen sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung weiter zersetzt. Bei Zersetzung des Eisen-Natrium-Nitrosulfurets in der Siedhitze durch Säuren entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und es scheidet sich

Eisennitrosulfuret, *Nitrosulfure de fer*, $Fe_2 S_3 NO_2$, als ein schwerer schwarzer Körper ab, der in Wasser, Alkohol oder Aether unlöslich ist, der frisch bereitet und getrocknet angezündet wie Zunder verglimmt und sich beim Aufbewahren zersetzt, wobei Schwefeleisen zurückbleibt. Es löst sich in kaustischem Kali unter Abscheidung von etwas Eisenoxydhydrat. Wird die Lösung des Eisennitrosulfurets in Schwefelnatrium bei 100° C. eingedampft und der Rückstand mit Alkohol oder Aether behandelt, so bildet sich

Natriumeisennitrosulfür, *Nitrosulfure de fer et de sodium*, $Fe_2 S_3 NO_2 . NaS + HO$. Dieser Körper bildet rothe, im reflectirten Licht schwarze Prismen, er löst sich leicht in Wasser, Alkohol oder Aether, und bildet intensiv rothe Lösungen; in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich. Die Lösung der Krystalle wird durch Metallsalze gefällt, in den so erhaltenen Niederschlägen ist das Natrium durch das andere Metall ersetzt. Einige dieser Niederschläge sind ziemlich beständig, während andere, z. B. der Silberniederschlag, sich rasch unter Entwickelung von Stickoxydgas zersetzen.

Die ähnliche Constitution der Eisennitrosulfüre und der Nitroferrocyanverbindungen zeigt sich auch dadurch, dass, wenn eine Lösung von Nitroprussidnatrium mit Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt, die

Lösung zum Sieden erhitzt und eingedampft wird, so erhält der Rückstand Eisenbinitrosulfuret, welches sich durch Cyankalium wieder in Nitroferrocyanverbindungen umwandelt. Ein Gemenge von Eisensalz und salpetrigsaurem Kali giebt mit Cyankalium behandelt Nitroferrocyanverbindungen, mit Schwefelkalium Nitroeisensulfuret. Weder in der einen noch in der anderen Verbindung wird das Eisen durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen. *Fe.*

Eisenocher, Eisenocker, ist gewöhnlich thonhaltendes Eisenoxydhydrat; es werden so die locker-erdigen bis zerreiblichen Varietäten des Roth-, Braun- und Gelbeisenerzes genannt und nach der Farbe als rother (Röthel), brauner und gelber Eisenocher unterschieden. Obgleich die beiden letzteren als ocherige Varietäten des Braun- und Gelbeisenerzes vorkommen, so ist der Unterschied der Farbe nicht bestimmend, weil das ocherige Brauneisenerz auch gelb vorkommt, mithin die Analyse nur für die seltneren Fälle entscheiden muss, in denen gelber Eisenocher der Formel des Gelbeisenerzes ($Fe_2O_3 . 2HO$) entspricht. Die Eisenocher sind häufig unrein, namentlich durch Thon.

Die Eisenocher finden sich derb, eingesprengt, als Ueberzug und Anflug und andere Mineralkörper durchdringend, wodurch sie deren Farben bedingen. Häufig bilden sie, namentlich die gelben und braunen, die Absätze eisenhaltiger Quellen und sind oft mit kohlensaurem Kalk gemengt. Man gebraucht sie besonders zu Anstrichen und groben Malereien. *K.*

Eisenöl s. unter Eisenchlorid.

Eisenopal, mit gelbem, braunem oder rothem Eisenocher imprägnirter Opal.

Eisenoxychlorid s. unter Eisenchlorid S. 604.

Eisenoxyd, *Ferrum oxydatum*, *Oxydum ferricum*, *Peroxyde de fer*, *Peroxyde of iron*. Formel: Fe_2O_3. Das Eisenoxyd findet sich sehr verbreitet in der Natur, hexaëdrisch krystallisirt als Eisenglanz (s. S. 618) oder Eisenglimmer, in regulären Octaëdern als Martit, ferner als Rotheisenstein, der stenglig als Blutstein (*Lapis Hämatites*), faserig als Glaskopf bezeichnet wird. Das Eisenoxyd findet sich ferner in den rothen Thoneisensteinen, und tritt vielfach als färbender Bestandtheil (so bei rothem Sandstein, gebranntem Thon) auf. Das Eisenoxyd bildet sich beim Glühen von Eisen, der verschiedenen Eisenoxyde und ihrer Hydrate, sowie vieler Salze an der Luft.

In kleinen Krystallen wird das Eisenoxyd erhalten, wenn man Eisenchlorid in Rothglühhitze durch Kalk zersetzt (Daubré [1]); beim Erhitzen von Eisenoxyd mit Borax und Behandeln mit Salzsäure bleibt das Oxyd in glimmerähnlichen Blättchen zurück (Hauer [2]); oder beim Schmelzen von amorphem Eisenoxyd mit Chlorcalcium (Kuhlmann [3]). Durch mehr oder minder starkes Glühen von Eisenoxyd in einem langsamen Strom von Chlorwasserstoff bilden sich rhomboëdrische dem Eisenglanz von Elba ähnliche oder mehr blättrige Krystalle von Eisenglanz (Deville [4]). Beim Glühen von gleichen Theilen Eisenvitriol mit Kochsalz

---

[1]) Compt. rend. T. XLIX, p. 143. — [2]) Bericht d. Wien. Akad. Bd. XIII, S. 456. — [3]) Compt. rend. T. LII, p. 1283; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 186. — [4]) Compt. rend. T. LII, p. 1264; Annal. d. Chem. u .Pharm. Bd. CXX, S. 180.

bleibt nach dem Auslaugen das Oxyd in rothbraunen glänzenden Schuppen zurück. Beim Glühen von pulvrigem Eisenoxyd mit Salmiak wird ein Theil krystallinisch, während ein anderer sich als Eisenchlorid verflüchtigt. Gewöhnlich wird das Eisenoxyd dargestellt durch Glühen von Eisenvitriol mit $^1/_{12}$ Salpeter und Auslaugen, oder durch mehr oder minder starkes Erhitzen von salpetersaurem Eisen, selten durch Verpuffen von Eisenfeile mit Salpeter. Bei der Destillation von Schwefelsäure aus Eisenvitriol bleibt unreines Eisenoxyd als „Todtenkopf", *Caput mortuum*, *Colcothar vitrioli* zurück. Amorphes Eisenoxyd wird für pharmaceutische Zwecke meistens durch Glühen von Eisenoxydhydrat oder unreinem kohlensauren Eisenoxydul bei Luftzutritt dargestellt (Eisensafran, *Crocus martis adstringens*, *Ferrum oxydatum rubrum*); natürlich muss es nach der Vorschrift der Landespharmakopöe bereitet werden. Ein sehr reines Eisenoxyd wird erhalten durch Erhitzen von oxalsaurem Eisenoxydul, welches, an der Luft erhitzt, sich entzündet und dann ohne weiteres Erhitzen vollständig zu Oxyd verglimmt (A. Vogel).

Das nach den letzteren Methoden dargestellte Eisenoxyd ist amorph; es ist je nach der Darstellungsweise braunroth bis roth oder fast schwarz. Es ist sehr hygroskopisch, nicht magnetisch, sehr hart und dient daher als Schleif- und Polirmittel (s. unten). Das specifische Gewicht des künstlichen Eisenoxyd ist 5,04 bis 5,17, das des natürlichen 5,20. Seine cubische Ausdehnung ist beim Erwärmen um 1° C. = 0,000040 (Kopp). Das Eisenoxyd ist nicht flüchtig, bei heftiger Weissglühhitze verliert es etwas Sauerstoff, ist dann schwarz, und wird nun, weil es etwas Oxydoxydul enthält, vom Magnet angezogen.

Wasserstoff reducirt das Eisenoxyd schon unter Glühhitze; Kohle und Kohlenoxyd reduciren es beim Glühen vollständig.

Beim Glühen mit brennbaren Körpern verliert das Eisen leicht Sauerstoff, nimmt ihn aber beim Glühen an der Luft wieder auf; das Eisenoxyd erleichtert daher die Verbrennung organischer Körper und kann zur Einäscherung organischer Substanzen benutzt werden (Gräger[1]). Selbst bei gewöhnlicher Temperatur wirkt es in vielen Fällen leicht oxydirend, wobei es sich dann im feuchten Zustande an der Luft leicht wieder in Eisenoxydhydrat verwandelt; nach Kuhlmann[2]) oxydirt es das Schwefelcalcium leicht zu Gyps auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs; das Calciumoxysulfuret der Sodarückstände giebt mit gleichen Theilen Eisenoxyd (Rückstand vom Verbrennen der Eisenkiese) einen an der Luft bald erhärtenden sehr brauchbaren Cement.

Beim Glühen von Eisenoxyd mit kohlensauren Alkalien verlieren diese Kohlensäure; Wasser entzieht aber der Masse fast alles Alkali.

Das Eisenoxyd wird von Säuren um so schwieriger gelöst, je stärker es erhitzt war; nach Berzelius zeigt sich beim Erhitzen zuweilen ein Erglimmen wie beim Chromoxyd, wonach es dann auch schwieriger löslich ist. Am besten wird es noch durch kochende concentrirte Salzsäure gelöst; es löst sich nach A. Mitscherlich[3]) am leichtesten in einem Gemenge von 8 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser; eine concentrirtere so wie stärker verdünnte Säure löst es

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 124. — [2]) Compt. rend. T. LII, p. 1169; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 126. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 110.

nicht so leicht; durch Glühen mit reinem, mit kohlensaurem oder saurem schwefelsauren Alkali wird das Eisenoxyd löslich. Auf nassem Wege löst das Eisenoxyd sich meistens leicht in Salzsäure in Berührung mit Zink oder Zinnchlorür, wobei es natürlich in Eisenchlorür übergeht.

Das Eisenoxyd wird wegen seiner Härte vielfach als Polirmittel angewendet, man benutzt theils passend geschliffene ganze Stücke von Blutstein (Polir- oder Brunirstahl), theils benutzt man pulvriges künstliches Eisenoxyd (englisch Roth, Pariserroth, Polirroth), namentlich zum Poliren von Metallen, Gold, Silber (Bijouterien, Daguerreotypplatten), so auch zum Poliren und Schärfen von Stahlwaaren, Messern u. dergl., und besonders auch zum Schleifen und Poliren von Glas, von Spiegelglas, wie auch von optischen Gläsern; hierzu eignet sich namentlich das aus oxalsaurem Eisen durch Verglimmen erhaltene Eisenoxyd (Vogel [1]); früher war das durch Glühen von 1 Thl. geröstetem Eisenoxyd und 2 bis 3 Thln. Kochsalz erhaltene Oxyd besonders empfohlen (Faraday). Das Eisenoxyd dient ferner zum Färben von Glas, namentlich als Porcellanfarbe; es giebt eine schön purpurrothe, bei stärkerer Hitze eine orangegelbe Emailfarbe; die Farbe hängt wesentlich von der Behandlung ab; nach Bontemps [2]) kann man dem Glase durch Eisenoxyd die verschiedenen Farben des Spectrums ertheilen je nach der Temperatur. *Fe.*

Eisenoxydhydrat. *Ferrum oxydatum flavum* s. *hydraticum*, *F. hydricum.* Es findet sich auch häufig in der Natur im Braun- und Gelbeisenstein, braunen Glaskopf, im Nadeleisenstein u. a. m., mit Thon im Braun- und Gelbthoneisenstein; es ist der färbende Bestandtheil vieler Mineralien, des Ockers und des Absatzes aus Mineralquellen, des gelben Sandsteins, des türkischen Umbra; es bildet sich beim Rosten von Eisen (Eisenrost), sowie durch Zersetzung von Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalzen auf nassem Wege.

Das Eisenoxydhydrat zeigt eine wechselnde Zusammensetzung, sowohl das natürliche, wie das künstlich dargestellte, sie ist $Fe_2O_3 . 3 HO$ (Quell- oder Quelleisenerz); $2 Fe_2O_3 . 3 HO$ (Limonit oder Brauneisenerz); $Fe_2O_3 . 2 HO$ (Gelbeisenerz oder Xanthosiderit); oder $Fe_2O_3 . HO$ (Nadeleisenerz oder Pyrrhosiderit), diese Oxyde lassen sich auch künstlich darstellen; natürlich findet sich dann noch der Turgit $2 Fe_2O_3 . HO$; die Bedingungen der Bildung des einen und anderen Hydrats sind noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Das Eisenoxydhydrat wird am leichtesten durch Fällen von Eisenoxydsalzen oder von Eisenchlorid mit reinem oder kohlensaurem Alkali (der letztere Niederschlag enthält nach Lefort immer etwas Kohlensäure) erhalten; der Niederschlag ist jedoch nicht reines Oxydhydrat, sondern enthält entweder basisches Salz oder freies Alkali, jenachdem beim Fällen wenig oder viel Alkali verwendet war. Am besten ist es, mässig verdünntes Eisenchlorid mit hinreichend Ammoniak zu fällen, den sehr voluminösen Niederschlag einige Mal abzuwaschen, dann zu trocknen, und nach dem Zerreiben vollends auszuwaschen. Dieser in der Kälte erhaltene Niederschlag (das *Ferrum oxydatum fuscum* der Phar-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 275; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 187. — [2]) Philosoph. Mag. [4.] T. XXXV, p. 439; Journ. f. prakt. Chem Bd. XLIX, S. 176.

makopöen) ist bald $Fe_2O_3 . 2HO$ (Gmelin. Lefort[1]), $Fe_2O_3 . 3HO$ (Wittstein[2]) oder $2Fe_2O_3 . 3HO$ (Péan de St. Gilles[3]). Heiss gefällt, soll das Oxyd $Fe_2O_3 . 2HO$ sein (Lefort. Schaffner[4]).

Wird eine Lösung von Eisenvitriol mit kohlensaurem Natron gefällt, so wird der weisse Niederschlag von Eisenoxydulcarbonat durch Oxydation an der Luft schnell grünlich, bald braun, und ist dann mehr oder weniger reines Eisenoxydhydrat; dieses Präparat wird als *Crocus Martis aperitivus* (fälschlich auch *Ferrum carbonicum* genannt) in den Officinen verwendet.

Eisenoxydhydrat bildet sich auch beim Rosten von Eisen, bei hinreichend Luftzutritt; geringe Mengen Säuren, verschiedene Salze, Kochsalz, namentlich Ammoniaksalze und Harn, beschleunigen das Rosten; der so erhaltene Rost lässt sich durch Abreiben und Schlämmen vom anhängenden metallischen Eisen trennen.

Das Eisenoxydhydrat ist hell pomeranzengelb bis dunkelbraun, je nach seiner Darstellung, bald ein erdiges lockeres Pulver, bald eine nach dem Trocknen dichte schwer zerreibliche Masse. Das frisch gefällte Eisenoxydhydrat ist leicht in Säuren löslich; die Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, verringert sich beim Trocknen des feuchten Hydrats oft schon beim Aufbewahren in Flüssigkeiten.

Wittstein machte zuerst darauf aufmerksam, dass amorphes Hydrat, $Fe_2O_3 . 3HO$, längere Zeit unter Wasser aufbewahrt, dichter und krystallinisch geworden sei; er wie Limberger[5]) fanden, dass besonders das Gefrieren des Wassers das Dichtwerden des Hydrats beschleunige. Péan de St. Gilles fand, dass, wenn Eisenoxydhydrat 6 bis 8 Stunden mit Wasser auf 100° C. erhitzt wird, sich das gelbe Oxydhydrat in ein dichtes ziegelrothes Pulver, $Fe_2O_3 . HO$, verwandelt habe. Dieses Oxyd ist in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure löslich, nicht in diesen concentrirten Säuren, welche es sogar aus der verdünnten Lösung fällen, so wie es auch durch Zusatz von Alkalisalz gefällt wird.

Eine eigenthümliche Modification erhielt Péan de St. Gilles; wird eine Lösung von Eisenoxydhydrat in Essigsäure längere Zeit auf 100° C. erhitzt, so scheidet sich aus der hellrothen Flüssigkeit bei Zusatz von concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure, oder wenn etwas Schwefelsäure oder Alkalisalz zugefügt wird, Eisenoxydhydrat als braunrothes körniges Pulver aus, das auf porösem Porcellan eingetrocknet einen braunen glänzenden Firniss giebt, der sich in Wasser zu einer stark gefärbten Flüssigkeit löst, die im durchfallenden Licht klar, im zurückgeworfenen trübe erscheint.

Das Eisenoxydhydrat verliert zum Theil schon bei 80° bis 100° C. Wasser, beim Glühen wird es wasserfrei; auch durch Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium oder Chlornatrium auf 160° bis 200° C. wird das Hydrat wasserfrei (Senarmont).

Das Eisenoxydhydrat wird für sich selten noch als Arzneimittel gebraucht; frisch gefällt im hydratischen Zustande dient es als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Arsenik, indem sich hier bei Gegenwart

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 305. — [2]) Pharm. Centralbl. 1853, S. 367. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 47. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 117. — [5]) Pharm. Centralbl. 1837, S. 783.

von hinreichend Eisenoxydhydrat ein sehr basisches durch Wasser nicht zerlegbares Salz bildet (s. Bd. II, 1, S. 293).

Das Eisenoxydhydrat hat die Fähigkeit oxydablen Körpern wie z. B. faulenden organischen Körpern leicht Sauerstoff abzugeben, und sie zu oxydiren, wo sich dann bei Luftabschluss Eisenoxydoxydulverbindungen oder kohlensaures Eisenoxydul bildet; bei Zutritt von Luft nimmt es hier den Sauerstoff, welchen es den verwesenden Körpern abgab, leicht wieder auf, und kann dann von Neuem oxydirend einwirken; das niedrige Oxyd spielt hier also die ähnliche Rolle wie Stickoxyd bei der Schwefelsäurefabrikation. Das Eisenoxydhydrat befördert daher die Oxydation der damit in Berührung stehenden organischen Stoffe Holz etc. (Kuhlmann[1]).

Das Eisenoxydhydrat oxydirt leicht schweflige Säure, Zinnchlorür und ähnliche Körper.

Das Eisenoxydhydrat verbindet sich mit Säuren (s. Eisenoxydsalze S. 626) und auch mit Basen; beim Fällen von Eisenchlorid mit überschüssigem Alkali enthält der Niederschlag immer das letztere, doch ist es nicht gelungen, so bestimmte Verbindungen der Art nach einfachen Verhältnissen herzustellen. Wenn man Eisenoxyd oder das Hydrat mit kohlensaurem Kali oder Natron glüht, so entweicht Kohlensäure (1 Atom Oxyd treibt, nach Schaffgotsch, 1 Atom Kohlensäure aus); die so erhaltene Masse ist leberbraun, zieht Kohlensäure aus der Luft an; nach Salm-Horstmar lässt sich das überschüssige Alkalicarbonat durch rasches Auswaschen mit Salmiaklösung entziehen. Die so erhaltene Masse ist gelblich und enthält auf 1 Atom Fe_2O_3 nahe 0,8 At. Kali und 0,6 Natron. Mitscherlich erhielt gelblichgrünes Eisenoxyd-Alkali durch Glühen der oxalsauren Doppelsalze bei Zutritt von Luft, Wasser entzieht diesen Verbindungen kaustisches Natron. Das Eisenoxydhydrat (Eisenrost) zieht aus der Luft leicht Ammoniak an, eine Thatsache auf die Vauquelin als beachtenswerth bei gerichtlichen Untersuchungen von Rostflecken (auf etwaige Beimengung von Blut) aufmerksam macht. Aus einer Mischung von 1 Aeq. Eisenchlorid mit 4 Aeq. Chlorcalcium soll durch Kali eine Verbindung von $Fe_2O_3 + 4\,CaO$ als weisser Niederschlag sich abscheiden (Pelouze[2]). (Eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul ist das Magneteisen, s. S. 629).

Eisenoxyd mit Zinkoxyd verbunden findet sich im Franklinit; mit Magnesia im Magnoferrit (Rammelsberg[3]).

Eisenoxydhydrat verbindet sich leicht mit manchen organischen Körpern, namentlich mit den Geweben und mit manchen Farbstoffen; hierauf beruht seine Anwendung zu Beizen (s. Eisenbeize S. 594), und die Bildung von Rostflecken auf Leinwand, Baumwolle u. dergl.; zur Entfernung derselben dient bekanntlich Oxalsäure und saures oxalsaures Kali (Kleesalz); dieses wirkt besonders leicht lösend in Berührung mit metallischem Zinn (z. B. in einem zinnernen Löffel); auch mit Zinnsalz (Zinnchlorür) wird das Eisenoxydhydrat leicht gelöst; letzterer Angabe widerspricht jedoch Härmann[4]). *Fe.*

---

[1]) Siehe unter Eisenoxyd S. 622.
[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 5.
[3]) Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 312; Chem. Centralbl. 1859, 824.
[4]) Polyt. Centralbl. 1862, S. 156.

Eisenoxydsalze. Das Eisenoxyd ist eine dreiatomige Base [1]), sie braucht daher 3 Atome einbasischer Säuren, um neutrale Salze $Fe_2O_3 . 3 RO_x$ zu bilden; sie ist eine schwache Base, und die neutralen Salze reagiren daher sauer, sie schmecken dintenartig. Die Eisenoxydsalze haben meist analoge Zusammensetzung wie die Thonerdesalze, und sind ihnen häufig isomorph, sie sind meistens schwierig krystallisirbar, zum Theil zerfliesslich. Das Eisenoxyd bildet dem Alaun analoge und isomorphe Doppelsalze. Die Eisenoxydsalze werden direct erhalten durch Auflösen von Eisenoxyd, besser Eisenoxydhydrat in wässerigen Säuren, oder durch Oxydation der Eisenoxydulsalze mittelst Salpetersäure unter Zufügung der nöthigen Menge der Säure, um wieder neutrales Salz zu erhalten: $2 (FeO . SO_3) + O + SO_3 = (Fe_2O_3 . 3SO_3)$. Die unlöslichen Salze bilden sich durch doppelte Zersetzung. Die Eisenoxydsalze sind, wenn wasserfrei weiss, wasserhaltend gelb oder gelbroth; diese letztere Farbe zeigen die meisten gelösten Eisenoxydsalze besonders beim Erwärmen; das salpetersaure Oxydsalz und Eisenfluorid geben farblose Lösungen, dagegen ist die Lösung von Eisenchlorid braungelb, die von essigsaurem nnd meconsaurem Eisenoxyd so wie die des Rhodanürs blutroth.

Das Eisenoxyd bildet leicht basische zum Theil lösliche, meistens unlösliche Salze; beim Erhitzen einer verdünnten möglichst neutralen Lösung färbt sich diese zuerst dunkler, später scheidet sich unlösliches basisches Salz ab (z. B. essigsaures Eisenoxyd). Auch bei Zusatz von wenig Alkali zu den gelösten Salzen bildet sich eine dunkler gefärbte Lösung von basischem Salze. Durch Glühen werden die Verbindungen mit flüchtigen Säuren zersetzt.

Lösliche basische Salze werden zum Theil auch unlöslich durch Zusatz von freien, besonders concentrirten Säuren oder von Alkalisalzen, Chlornatrium u. s. w.

Reine Alkalien fällen aus den Eisenoxydsalzen rothbraunes Eisenoxydhydrat, unlöslich in überschüssigem Fällungsmittel und in Ammoniaksalzen. Kohlensaure Alkalien fällen auch Eisenoxydhydrat, aber mit etwas hellerer Farbe; der Niederschlag löst sich bei einer bestimmten Concentration mit rothbrauner Farbe in überschüssigem kohlensauren Alkali (Stahl's Eisentinctur, s. Bd. VII, S. 155). Viele organische Stoffe, Weinsäure, Zucker, Zersetzungsproducte von Papier verhindern die vollständige Fällung durch reine, wie durch kohlensaure Alkalien.

Phosphorsaures Natron fällt weisses Oxydsalz, das sich bei überschüssigem Fällungsmittel in reinem und kohlensaurem Ammoniak, unvollständig in kohlensaurem Natron, nicht in Natronhydrat löst. Der Niederschlag ist leicht in Säuren löslich; aus dieser Lösung fällen Alka-

---

[1]) Nach dem specifischen Gewicht des dampfförmigen Eisenchlorids, $Fe_2 Cl_3$, auf 2 Vol. (s. S. 602) wird jetzt das Eisenoxyd als sechsatomige Base angenommen $= Fe_4O_6$ (und entsprechend das Chlorid, $Fe_4 Cl_6$), dann ist z. B. das neutrale salpetersaure Eisenoxyd: $Fe_4O_6 . 6 NO_5$, oder nach der typischen Schreibweise: $\left.\begin{matrix} Fe_4 \\ (NO_4)_6 \end{matrix}\right\} O_{12}$: das Molekül Fe_4 ist sechsatomig. Als Beweis für die Sechsatomigkeit der Base betrachtet Scheurer-Kestner *) eine Reihe von Eisenoxyddoppelsalzen mit Essigsäure und Salpetersäure, aseils Eisenchlorid enthaltend; in der Zusammensetzung dieser Salze (s. unter essigthures Eisenoxyd, Essigsaure Salze) lässt sich die Anzahl der einzelnen Säureatome oft nur bei Annahme der Base Fe_4O_6 durch ganze Zahlen ausdrücken.

*) Compt. rend. T. LIII, p. 653.

lien wieder das Phosphat. Der Niederschlag wird auf nassem Wege durch Schwefelammonium, auf trocknem Wege durch Glühen mit kohlensaurem Alkali zersetzt. Essigsaures Alkali mit Eisensalz gemischt, scheidet beim Sieden Eisenoxydhydrat ab. Oxalsaures Kali fällt die Salze nicht; bernsteinsaures Alkali fällt die neutralen Salze braunroth, benzoësaures Salz fleischfarben. Die reinen kohlensauren Erdalkalien zersetzen die Eisenoxydsalze schon in der Kälte und scheiden Eisenoxydhydrat ab. Auch die Basen der Magnesiagruppe, die Oxyde von Zink, Blei, Kupfer, selbst Eisenoxydul, so wie die Carbonate dieser Basen scheiden aus den Eisenoxydsalzen Oxydhydrat ab.

Ferrocyankalium giebt in sauren Lösungen einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau, der in Wasser und in verdünnten Säuren (ausgenommen Oxalsäure, daher entsteht bei Gegenwart von Oxalsäure kein Niederschlag) oder alkalischen Flüssigkeiten unlöslich ist; durch stärkere Alkalien wird er zerlegt unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. Der mit überschüssigem Blutlaugensalz hervorgebrachte Niederschlag löst sich nach dem Auswaschen in reinem Wasser (lösliches Berlinerblau). Ferridcyankalium giebt bei oxydulfreiem Salze eine braune Färbung, aber keinen Niederschlag, ausser bei Zusatz von oxydirbaren Körpern. Rhodankalium färbt die Lösung blutroth; in einer mit Salzsäure angesäuerten Eisenchloridlösung ist $^1/_{500000}$ Eisen auf diese Weise noch deutlich nachweisbar, und selbst bei $^1/_{1000000}$ Eisen ist die Färbung bei dicken Schichten noch merkbar. Phosphorsäure und verschiedene organische Säuren oder ihre Alkalisalze, so wie Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronsäure u. a. m. bewirken Entfärbung.

Schwefelwasserstoff wird durch Eisenoxydsalze zersetzt unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Eisenoxydulsalz, nur in neutralen Salzen von schwachen Säuren scheidet sich auch etwas Schwefeleisen ab. Schwefelammonium bewirkt, in geringer Menge zugesetzt, eine ähnliche Zersetzung, mehr Schwefelammonium fällt schwarzes Eisensulfuret ($Fe\,S$); bei sehr grosser Verdünnung zeigt sich eine schwärzlich grüne Färbung durch feinvertheiltes Schwefeleisen.

Gerbsäure so wie Gallussäure und Galläpfeltinctur fällen neutrale Eisenoxydsalze schwarzblau (Dinte), der Niederschlag ist in Säuren leicht löslich.

Die Eisenoxydsalze wirken auf viele Körper oxydirend, sie scheiden aus Jodkalium Jod aus, oxydiren Zinnchlorür, schweflige Säure, lösen Eisen, Zink, zerstören manche organische Stoffe, besonders in der Wärme (Indigo, Gerbsäure), zuweilen auch im Licht (Oxalsäure wird zu Kohlensäure). In allen diesen Fällen geht das Oxydsalz in Oxydulsalz, zuweilen in Oxyduloxydsalz über. Diese Reductionen erfolgen in Berührung mit vielen organischen Körpern leicht bei Einwirkung von Licht, aber nicht im Dunkeln, so wirken Alkohol, Aether, Glycerin, Weinsäure, Gallussäure u. a. m.

Werden Eisenoxydsalze mit wässeriger schwefliger Säure, mit gelöstem schwefligsauren oder unterschwefligsauren Natron versetzt, so zeigen sich meistens rasch vorübergehende dunkle Färbungen; Rhodaneisen wird durch diese Körper sogleich entfärbt.

Borax und Phosphorsalz lösen Eisenoxyd vor dem Löthrohr in der Oxydationsflamme mit dunkelrother Farbe, die beim Erkalten verschwindet. In der Reductionsflamme bildet sich Eisenoxydulsalz.

Besonders geeignet, um kleine Mengen Eisenoxydsalz nachzuweisen,

sind das Ferrocyankalium (blaue Fällung), das Rhodankalium (rothe Färbung), die Galläpfeltinctur (blauschwarze Färbung); um geringe Spuren von Eisenoxyd nachzuweisen, setzt man etwas Ferridcyankalium und dann sehr verdünnte Zinnchlorürlösung hinzu (Löwenthal). Nach Dollfus ist salicylige Säure und besonders Salicylsäure für neutrale Eisenoxydsalze durch die violette Färbung noch empfindlicher als Rhodankalium; freie Säuren, selbst Essigsäure verhindern die Reaction. *Fe.*

Eisenoxydul, *Oxydum ferrosum, Ferrum oxydulatum, Protoxyde de Fer.* Formel: FeO. Das Eisenoxydul findet sich in der Natur nie frei, sondern nur in Verbindungen, so im Spatheisenstein, Magneteisenstein u. a.; in den Stahlwässern ist es als Carbonat gelöst; es bildet sich unter Zusatz von Wasser beim Auflösen von Eisen in wässerigen Säuren selbst Kohlensäure.

Die Darstellung von reinem Eisenoxydul ist jedenfalls höchst schwierig, und es ist vielleicht noch nicht rein dargestellt. Wackenroder [1]) und Stromeyer glauben es durch Reduction von Eisenoxyd mit Wasserstoff bei nicht zu hoher Temperatur erhalten zu haben. Nach Debray erhält man das Oxydul, wenn man eine Mischung von gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxydgas über glühendes Eisenoxyd leitet. Nach Liebig [2]) erhält man es mit etwas Eisenpulver gemengt durch Erhitzen von oxalsaurem Eisenoxydul bei Abschluss von Luft. Das so erhaltene unreine Oxydul ist ein schwarzes pyrophorisches Pulver, das sich an der Luft schnell entzündet und zu Eisenoxyd verbrennt.

Das durch Erhitzen von Eisen in Wasserdampf erhaltene Product ward von Buchholz für Oxydul gehalten; es ist aber Oxyduloxyd (Regnault und Gay-Lussac). *Fe.*

Eisenoxydulhydrat. Das Eisenoxydulhydrat wird erhalten, wenn man eine oxyd- und luftfreie Eisenoxydullösung in kochender Lösung mit luftfreier Kalilauge in einer mit ausgekochtem Wasser gefüllten Flasche fällt; es scheidet sich das reine Oxydulhydrat in weissen Flocken ab, die wegen ihrer grossen Begierde Sauerstoff aufzunehmen, vor allem Luftzutritt vollständig geschützt werden müssen. Es muss daher durch Auswaschen mit frisch ausgekochtem Wasser und Decantiren gereinigt, und dann in einer sauerstofffreien Atmosphäre getrocknet und aufbewahrt werden. Man hat hier verschiedene Methoden angegeben, um diesen Zweck mehr oder weniger vollständig zu erreichen [3]). Da es nicht möglich ist, den Zutritt von Sauerstoff vollständig abzuhalten, so färbt sich das Präparat immer etwas grünlich. Schmidt erhielt das Eisenoxydulhydrat bei besonders sorgfältiger Darstellung als eine nicht magnetische, grünliche (wohl durch Oxydation), bröcklige, leicht zerreibliche Masse, die auch getrocknet an der Luft schnell Sauerstoff absorbirt, unter starker selbst bis zum Erglühen steigender Erhitzung, wobei sie dann in Oxyd übergeht. Das Eisenoxydulhydrat reducirt Jodsäure, Platin- und Quecksilberverbindungen. Es löst sich, nach Bineau, in 150000 Thle. Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Das feuchte Oxydhydrat wird an der Luft durch

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. XXXVI, S. 27. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 116; Pharm. Centralbl. 1855, S. 656. — [3]) Vergl. Schmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 101.

Aufnahme von Sauerstoff zuerst grünlich (Oxyduloxydhydrat), bald braun (Oxydhydrat).

Das Eisenoxydulhydrat verbindet sich feucht oder trocken leicht mit Säure, es absorbirt auch trocken die Kohlensäure sogar unter starker Erhitzung, und lässt sich daher nicht in diesem Gase trocknen.

Fe.

Eisenoxyduloxyd, *Oxydum ferroso-ferricum.* Das Eisenoxyd verbindet sich als schwächere Base, wie auch die ähnliche Thonerde, mit den stärkeren Basen RO; so verbindet es sich auch mit Eisenoxydul und, wie es scheint, in verschiedenen Verhältnissen.

Beim Erhitzen von Schmiedeisen an der Luft bildet sich auf der Oberfläche der Hammerschlag; dieser enthält wechselnde Mengen (von 26 bis über 52 Proc.) Eisenoxyd; Berthier[1]) giebt die Zusammensetzung $= 4 FeO . Fe_2O_3$ (35,8 Proc. Oxyd). Der Hammerschlag ist aber keine homogene Verbindung, er enthält aussen mehr Oxyd; die innere Schichte ist, nach Mosander[2]), $6 FeO . Fe_2O_3$ (26,4 Oxyd). Diese Schicht ist schwarzgrau, porös und wird vom Magnet gezogen. Eisenoxyduloxyd bildet sich auch, wenn feine Eisenfeile, welche sich zwischen den Polen eines Hufeisenmagnets befindet, mit Wasser befeuchtet und dann zum Glühen erhitzt wird (Müller), oder wenn man das an einem Magnet hängende Eisen mit einer Flamme entzündet und verbrennen lässt (C. Bley). Man erhält so eine magnetische Masse von nicht ermittelter Zusammensetzung.

Kryztallisirtes kohlensaures Eisenoxydul hinterlässt, bei Abschluss der Luft geglüht, Eisenoxyduloxyd, nach Krämer $FeO . Fe_2O_3$, nach Döbereiner $3 FeO . Fe_2O_3$, nach Glasson $4 FeO . Fe_2O_3$. Die Schnelligkeit des Erhitzens ist hier zweifelsohne von Einfluss.

Eisenoxyduloxyd, $FeO . Fe_2O_3$, findet sich in der Natur als Magneteisenstein (s. Bd. V, S. 29); die gleiche Verbindung soll sich beim Verbrennen von Eisen in Sauerstoffgas oder vor dem Gebläse bilden (Mitscherlich[3]) und wird durch Glühen von Eisen in Wasserdampf erhalten (Regnault, Gay-Lussac), so wie beim Erhitzen von Eisenchlorür mit überschüssigem kohlensaurem Natron bis zur schwachen Glühhitze; beim Auswaschen des Chlornatriums bleibt das Eisenoxyduloxyd zurück (Liebig und Wöhler[4]). Beim Glühen von Eisenchlorür-Chlorammonium bei Zutritt von Luft bleibt Eisenoxyduloxyd in Octaëdern zurück (Hauer[5]). Krystallisirtes octaëdrisches Magneteisen ward ferner durch Erhitzen von Eisenoxydul in einem langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas (neben Eisenchlorür) erhalten (Deville[6]), so wie durch Schmelzen von phosphorsaurem Eisenoxyd mit dem 3- bis 4fachen Gewicht schwefelsaurem Natron (Debray[7]); so wie beim Erhitzen von Chlorcalcium mit schwefelsaurem Eisenoxydul in bedeckten Tiegeln (Kuhlmann[8]).

Bei Einwirkung von Eisenfluorid auf Borsäure in hoher Temperatur bei Abschluss von Luft wurde Magneteisen in langen Nadeln erhalten, welche aus aneinandergereihten regulären Octaëdern bestanden (Deville und Caron[9]).

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXVII, p. 19. — [2]) Pogg. Annal. Bd. VI, S. 35. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XV, S. 622. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XXI, S. 582. — [5]) Wien. Akad. Ber. Bd. XIII, S. 456. — [6]) Compt. rend. T. LIII, p. 199. — [7]) Ibid. T. LII, p. 985. — [8]) Ibid. T. LII, p. 1283. — [9]) Ibid. XLIV, p. 764; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 56.

Auch verschiedene Hüttenproducte enthalten Eisenoxyduloxyd zum Theil frei zum Theil an Kieselsäure gebunden, so, nach Plattner[1]), die Frischschlacken. Ebelmen[2]) erhielt bei Zersetzung von kieselsaurem Eisen durch Kalk in der Hitze krystallinisches Eisenoxyduloxyd.

Das künstliche Eisenoxyduloxyd wird zuweilen krystallisirt in Tetraëdern oder regulären Octaëdern, wie der natürliche Magneteisenstein erhalten; gewöhnlich ist das künstlich dargestellte Oxyduloxyd eine schwarze Masse, die ein eisenschwarzes Pulver giebt und vom Magnet angezogen wird (das natürliche Magneteisen ist häufig selbst attractorisch).

Das Eisenoxyduloxyd wird durch Glühen mit Wasserstoff, Kohle oder Kohlenoxyd, sowie durch Ammoniakgas leicht zu Metall reducirt; an der Luft erhitzt, giebt es Eisenoxyd. Es löst sich in Säuren, Oxyduloxydsalze bildend; wird es mit weniger Salzsäure behandelt, als zu seiner Lösung nöthig ist, so löst sich nur Eisenoxydul, und rothes Oxyd bleibt zurück.

Das *Aethiops martialis* (s. Bd. I, S. 271), Eisenmohr, ist nach einzelnen Bereitungsweisen mehr oder weniger reines Eisenoxyduloxyd.

Fe.

Eisenoxyduloxydhydrat. Dieses Hydrat wird leicht aus Eisenoxydulsalzen erhalten, und bildet sich bei theilweiser Desoxydation von Eisenoxydhydrat wie bei unvollständiger Oxydation von Eisenoxydulhydrat, so wie beim Rosten von Eisen in Wasser bei beschränktem Luftzutritt.

Grünes Eisenoxyduloxydhydrat bildet sich, wenn man Eisenoxydulhydrat kurze Zeit der Luft aussetzt, oder wenn man Eisenoxydsalz mit wenig Eisenoxydulsalz gemengt oder ein theilweise oxydirtes Oxydulsalz durch Kali oder Ammoniak fällt. Der voluminöse schmutziggrüne Niederschlag hat wahrscheinlich wechselnde Zusammensetzung, ist nicht magnetisch, oxydirt sich leicht an der Luft zu braunem Oxydhydrat.

Schwarzes Eisenoxyduloxydhydrat wird auch von verschiedener Zusammensetzung erhalten. Wenn man ein Gemenge von 6 Atom Eisenoxydul- und 1 Atom Eisenoxydsalz in überschüssige siedende Kalilauge giesst, so fällt ein schwarzes magnetisches Eisenoxyduloxyd, $6FeO . Fe_2O_3 + 4HO$, nieder, welches durch Säuren in Oxydsalz und Oxydulsalz zerlegt wird.

Eigenthümlich verhält sich das dem Magneteisen entsprechende Eisenoxyduloxydhydrat; $FeO . Fe_2O_3 + xHO$. Man erhält es durch Fällen des in Salzsäure gelösten Magneteisens mit Ammoniak. Einfacher ist die Darstellung in der Weise, dass man 20 Grm. Eisenvitriol in Wasser gelöst mit 4 Grm Schwefelsäure und der zur Oxydation gerade nöthigen Menge Salpetersäure versetzt, mit Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren; man verdünnt dann mit Wasser, mischt eine Lösung von 10 Grm. Eisenvitriol in Wasser hinzu, und versetzt das Gemenge sogleich unter Umrühren mit Ammoniak bis zur alkali-

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Zeitung 1856, Nr. 14; Chem. Centralbl. 1856, S. 813; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XX, S. 233; vergl. auch Laurent und Holms, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LX, p. 330. — [2]) Compt. rend. T. XXXIII, p. 525; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 212.

schen Reaction, worauf man die Flüssigkeit erhitzt, bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden ist; er wird dann ausgewaschen, was bei der dichten körnigen Beschaffenheit leicht ist, und lässt sich nun ohne Veränderung trocknen und aufbewahren (Wöhler[1]).

Wird gelöster reiner Eisenvitriol in einem Kolben mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag einige Mal durch Decantiren abgewaschen und dann mit ziemlich concentrirter Kalilauge gekocht, so wird schwarzes Oxyduloxydhydrat erhalten (Böttger[2]).

Wird frisch gefälltes Eisenoxydhydrat mit feinem Eisenpulver (*Ferrum limatum alcoh.*) unter Zusatz von Wasser im Kolben einige Zeit erhitzt, so bildet sich auch schwarzes Eisenoxyduloxyd, welches sich dann durch Schlämmen leicht von metallischem Eisen trennen lässt (Preuss[3]).

Wenn man Eisenfeilspäne in einem flachen weiten Gefässe einige Zoll hoch mit Wasser übergiesst, so bildet sich beim längeren Stehen auch reichlich schwarzes Eisenoxyduloxydhydrat, welches sich durch Schlämmen von metallischem Eisen trennen lässt (Lemery). Wenn man nicht zu viel Wasser nimmt und öfters umrührt, so bildet sich auch das Oxyduloxydhydrat, aber viel rascher als bei zu viel Wasser. Das durch Oxydation von metallischem Eisen unter Wasser erhaltene Präparat ist der ursprüngliche *Aethiops martialis* von Lemery, der jetzt oft auf verschiedene andere Weise dargestellt wird. Das Präparat von Wöhler und Preuss ist identisch damit, und deren Darstellungsweise jedenfalls zweckmässiger.

Das Eisenoxyduloxydhydrat ist nach dem Trocknen schwarz oder braunschwarz, es bildet spröde Stücke mit muscheligem Bruch und ist magnetisch. Es löst sich in Salzsäure ohne Wasserstoffentwickelung, und wird durch Ammoniak schwarz niedergeschlagen.

Das Eisenoxyduloxydhydrat war früher als Arzneimittel geschätzt, wird jetzt kaum noch angewendet. Bei der Darstellung von Jodkalium aus Jodeisen ist es zweckmässig, Jod und Eisen in solchem Verhältniss ($Fe_3 I_4$) zu nehmen, dass sich beim Fällen mit kohlensaurem Kali dieses schwarze Eisenoxyduloxydhydrat bildet, da es viel weniger voluminös und daher leichter auszuwaschen ist als das Eisenoxydhydrat.

Fe.

Eisenoxyduloxydsalze. Diese entstehen aus Eisenoxyd- oder Eisenoxydulsalzen durch unvollständige Desoxydation der ersteren oder unvollständige Oxydation der letzteren, sowie durch Mischen beider, oder durch Auflösen von Eisenoxyduloxyd in Säuren. Die Salze verhalten sich wesentlich wie ein Gemenge von Oxydul- und Oxydsalz, sie geben die Reaction der Oxyd- und Oxydulsalze, sie gehen durch Oxydation in Oxydsalz, durch Reduction in Oxydulsalz über, kohlensaurer Baryt fällt daraus Oxydsalz, Oxydulsalz gelöst lassend. Die Salze werden deshalb häufig als blosse Gemenge angesehen; eigenthümlich ist das Verhalten gegen Alkalien, welches einen grünlichen oder schwarzen Niederschlag von Eisenoxyduloxydhydrat damit giebt, und das Verhalten gegen Cyankalium, welches sie blau fällt; Ferridcyankalium fällt sie grünlichblau. Lefort[4]) nimmt an,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII, S. 92. — [2]) Dessen Beiträge Bd. II, S. 12. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 96. — [4]) Compt. rend. T. XXXIV, p. 488; Pharm. Centralbl. 1852, S. 343.

dass der Körper $FeO . Fe_2O_3$ mit Säuren eigenthümliche Salze gebe (von einer grösseren Anzahl derselben giebt er die Zusammensetzung), während die anderen Eisenoxyduloxydverbindungen wie Hammerschlag durch Säuren in Oxyd- und Oxydulsalz zerfallen. *Fe.*

Eisenoxydulsalze. Das Eisenoxydul ist eine einsäurige starke Base; die neutralen Salze mit einbasischer Säure sind $= FeO . RO_x$. Sie bilden sich hauptsächlich durch Auflösen von metallischem Eisen in wässerigen Säuren, sie sind meistens krystallisirbar und sind im wasserhaltenden Zustande bläulichgrün, wasserfrei meistens weiss; sie schmecken widerlich dintenartig, und reagiren neutral. Die Salze sind meistens in Wasser löslich, die unlöslichen werden durch doppelte Zersetzung erhalten. Man kennt hauptsächlich nur neutrale Oxydulsalze. Viele Eisenoxydulsalze sind mit den Salzen der Magnesiagruppe isomorph. Die Eisenoxydulsalze haben grosse Neigung, Sauerstoff oder Chlor u. s. w. aufzunehmen, sie oxydiren sich schon an der Luft, weniger leicht im trockenen Zustande, als wenn in Wasser gelöst, wo sich dann leicht basisches Oxydsalz oder auch Oxyduloxydsalz bildet. Sie wirken häufig reducirend, so auf Uebermangansäure, Chromsäure; aus Gold- und Silberlösung scheiden sie die Metalle ab. Platinchlorid wird durch schwefelsaures Eisenoxydul erst nach Zusatz von Natronlauge zu Platinmohr reducirt; Quecksilberchlorid wird in ähnlicher Weise zu Quecksilberchlorür; ebenso verhalten sich Quecksilberoxydsalze nach Zusatz von Chlornatrium; essigsaures Eisenoxydul reducirt Platinchlorid auch ohne Zusatz einer Base; es reducirt auch organische Nitroverbindungen (Anilin u. a. m.). Jodsäure, mit Eisenvitriollösung und Natronlauge versetzt, giebt Jodnatrium (Hempel). An der Luft erhitzt, gehen die Oxydulsalze leicht in Oxydsalze über; ist die Säure flüchtig, so bleibt beim Glühen reines Eisenoxyd. Mit Kohle oder organischen Substanzen, oder in Wasserstoffgas geglüht, geben sie metallisches Eisen, zuweilen Eisenoxydul (oxalsaures Eisenoxydul). Bei etwas erhöhter Temperatur reducirt Zink die Eisenoxydulsalze beim Schütteln theilweise unter Abscheidung von reinem Eisen von gewöhnlicher Farbe und 7,50 specif. Gewicht (Poumarède[1]). Durch den galvanischen Strom wird aus Eisenchlorürlösung reines weiches Eisen als Schwamm gefällt; aus einem Gemenge von Oxydulsalz mit Salmiak scheidet sich bei der Elektrolyse ein dichtes sprödes hartes Eisen ab (Verstählen von Kupfer), welches Stickstoff (1,5 Proc. nach Krämer[2]) oder Ammonium nach Meidinger (siehe S. 562) enthalten soll.

Alkalien fällen aus Eisenoxydulsalzlösungen bei Abschluss von Sauerstoff weisses Oxydulhydrat, das sich an der Luft schnell oxydirt, und dabei erst schmutzig grün, dann rothbraun wird. Ammoniak fällt neutrale Eisenoxydulsalze unvollständig, aus sauren Lösungen oder bei Gegenwart von Ammoniaksalzen bei Ausschluss von Luft gar nicht; an der Luft absorbirt die Lösung überaus rasch Sauerstoff und scheidet Eisenoxydhydrat ab. Kohlensaure Alkalien fällen weisses Oxydulcarbonat, das sich an der Luft ähnlich und fast ebenso schnell oxydirt wie das Oxydulhydrat. Phosphorsaures Natron fällt weisses Oxydulsalz, das an der Luft schnell bläulich wird (Eisenblau). Ferridcyankalium giebt einen dunkelblauen, Ferrocyankalium bei Abschluss der

---

[1]) Compt. rend. T. XXIX, p. 518. — [2]) Chem. Centralbl. 1861, S. 273.

Luft einen weissen Niederschlag, letzterer wird durch Aufnahme von Sauerstoff sogleich bläulich, zuletzt dunkelblau (basisches Berlinerblau); bei Behandlung mit Chlor oder Salpetersäure geht der weissliche Niederschlag sogleich in Berlinerblau über. Schwefelwasserstoff fällt aus den neutralen Salzen einen kleinen Theil oder alle Base als schwarzes Schwefeleisen, je nachdem die Säure stärker oder schwächer ist; in mit freien Mineralsäuren versetztem Oxydulsalz bringt es keine Veränderung hervor. Schwefelammonium fällt aus den Salzlösungen das Eisen vollständig als schwarzes Sulfuret, welches sich in verdünnten Mineralsäuren leicht wieder löst.

Stickoxydgas wird von gelösten Eisenoxydulsalzen in reichlicher Menge absorbirt, und färbt sie dunkelbraun oder fast schwarz (daher Eisenvitriol als Reagens auf Salpetersäure); diese Lösung enthält, nach Péligot, 1 Aeq. NO_2 auf 2 Aeq. $FeO . SO_3$ oder $FeCl$[1]). Beim Abdampfen entweicht das Stickoxyd grösstentheils unzersetzt, ein kleiner Theil giebt Stickgas, indem etwas Oxydsalz sich bildet. Beim Fällen der braunen Stickoxyd haltenden Salzlösung mit Ferrocyankalium oder Natronphosphat geht das Stickoxyd auch in den Niederschlag.

Chlor und Brom verwandeln die Eisenoxydulsalze durch Entziehen von Eisen in Eisenoxydsalze und Eisenchlorid (oder Bromid):

$$6(FeO . SO_3) + 3 Cl = Fe_2Cl_3 + 2(Fe_2O_3 . 3 SO_3).$$

Jod wirkt auf concentrirte Eisenoxydullösungen nicht ein; bei Zusatz von hinreichend Wasser wird Jod gelöst und wirkt wie Chlor unter Bildung von Oxydsalz und Eisenjodid (C. Mohr).

Die Eisenoxydulsalze sind durch ihr Verhalten leicht zu erkennen; sie unterscheiden sich von den Oxydsalzen durch die oben angegebenen Reactionen, sowie dadurch, dass sie, wenn sie ganz frei von Oxyd sind, durch Galläpfelaufguss und Rhodankalium nicht verändert, durch kohlensaure Erdalkalien auch aus saurer Lösung oder bei Gegenwart von Chlorcalcium nicht gefällt werden und beim Erhitzen mit essigsaurem Natron keinen Niederschlag geben. Vor dem Löthrohre zeigen die Eisenoxydulsalze wesentlich dieselbe Reaction wie die Oxydsalze; kurze Zeit in einer durch Kupferoxyd blassblau gefärbten Boraxperle erhitzt, geben sie jedoch sogleich Kupferoxydul, während Eisenoxyd zuerst eine grünliche Probe giebt. *Fe.*

Eisenpecherz sind der dichte Pyrrhosiderit, das dichte Brauneisenerz, der Triplit und der Pitticit genannt worden. *K.*

Eisenperidot, syn. Hyalosiderit.

Eisenphosphide s. unter Phosphormetalle (Bd. VI, S. 290).

Eisenphyllit, syn. Vivianit.

Eisenplatin, siderisches Platin nannte Breithaupt[2]) eisenhaltiges Platin von Tagilsk am Ural, welches dunkler als gewöhnliches Platin gefärbt ist und das specif. Gewicht = 14,66 bis 15,79 hat. *K.*

---

[1]) Man kann annehmen, dass hier entsprechend wie in den Nitroprussidverbindungen und den Nitroeisensulfureten NO_2 Sauerstoff oder Chlor im Eisenoxyd oder Chlorid, wie dort im Cyanid oder Sulfid vertrete, dass also $Fe_2O_2(NO_2)$ oder $Fe_2Cl_2(NO_2)$ gebildet sei (s. unter Eisennitrosulfurete S. 619).

[2]) Dessen Charakt. S. 256.

Eisenquarz, syn. **Eisenkiesel**.

Eisenrahm, brauner, ist der Wad, **Eisenrahm, rother**, das zartschuppige rothgefärbte Rotheisenerz genannt worden.

Eisenresin, syn. **Humboldtit** (Bd. III, S. 917).

Eisenrhodanide, Eisensulfocyanide, Schwefelcyaneisen. Rhodan giebt mit Eisen zwei dem Oxydul und dem Oxyd entsprechende Verbindungen.

Eisenrhodanür.

Einfach-Schwefelcyaneisen. Formel: $Fe\,CyS_2$. Eisen löst sich unter Entwickelung von nach Knoblauch riechendem Wasserstoff in wässeriger Schwefelblausäure; beim Eindampfen der Lösung im Vacuum in Berührung mit metallischem Eisen werden grüne schiefe rhombische Krystalle, $Fe\,CyS_2 + 3\,HO$, gebildet; sie schmecken dintenhaft, lösen sich leicht in Wasser, Alkohol oder Aether. Die Krystalle, fest oder in Lösung, absorbiren ausserordentlich leicht Sauerstoff, wodurch sie sich schnell in Folge von Rhodanidbildung roth färben, bei Luftzutritt wird die Lösung schnell unter Abscheidung von Eisenoxyd zersetzt. Das feste Salz giebt, bei Abschluss der Luft geglüht, Schwefelkohlenstoff und Mellonkalium (Claus[1]).

Eisenrhodanid.

Anderthalb-Schwefelcyaneisen, Eisensulfocyanid. Formel: $Fe_2\,(CyS_2)_3$. Das Salz bildet sich leicht bei Einwirkung der Schwefelblausäure auf Eisenoxydhydrat, oder von Rhodanalkalimetall auf Eisenoxydsalze. Zur Darstellung des festen Salzes wird ein Gemenge von 2 Aeq. neutralem wasserfreien schwefelsauren Eisenoxyd und 1 Aeq. Rhodankalium mit Weingeist digerirt und das Filtrat über Schwefelsäure verdampft. Das Salz $Fe_2\,(CyS_2)_3 + 3\,HO$ wird so in dunkelbraunrothen fast schwarzen, messinggrünen Metallglanz zeigenden Würfeln erhalten; diese lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; die concentrirte wässerige Lösung ist blutroth, verdünnter rothgelb; mit Aether geschüttelt, giebt die concentrirte Lösung das Salz an den Aether ab, der damit eine violett purpurrothe Lösung giebt (Claus[2]). Die intensiv rothe Farbe der wässerigen Lösung ist die Ursache, dass Eisenoxydsalze und Rhodansalze gegenseitig so empfindliche Reagentien sind.

Die rothe wässerige Lösung von Eisenrhodanid ist nicht sehr beständig; im Licht wird die verdünnte Lösung in verschlossenen Gläsern farblos, bei Luftzutritt färbt diese sich wieder roth (Grotthus). Die ätherische Lösung des Rhodankaliums wird ähnlich wie die des Chlorids leicht entfärbt unter Bildung von Rhodanür.

Auch durch Erhitzen wird die wässerige Lösung des Rhodanids entfärbt, indem sich in Folge von Wasserzerlegung einentheils Cyanwasserstoff, Rhodanwasserstoff, und Eisenrhodanür andrerseits Schwefel-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 48; Chem. Centralbl. 1856, S. 730. — [2]) A. a. O.

säure bildet. Nach Schiff[1]) färbt sich eine Lösung von reinem Eisenrhodanid beim Erhitzen zuerst dunkler, zersetzt sich dann schnell unter Abscheidung gelber Flocken und wird dann aber heller. Eine durch Mengen von Rhodankalium und Eisenchlorid erhaltene Lösung wird beim Erhitzen sogleich heller.

Wird die concentrirte Eisenrhodanidlösung mit viel Wasser vermischt, so scheidet sich Eisenoxyd mit einem Zersetzungsproducte von Rhodan ab, während die farblose Flüssigkeit Cyan- und Rhodanwasserstoff, Eisenrhodanür und Schwefelsäure enthält (Claus). Alkohol bewirkt solche Zersetzung nicht. Säuren färben die Lösung gelb oder entfärben sie. Wässerige schweflige Saure, besonders wenn sie mit Zink vorher behandelt war, so wie gelöstes unterschwefligsaures Natron entfärben Eisenrhodanid sogleich, ohne dass die Lösung sich zuerst dunkler färbte (Schiff). *Fe.*

Eisenrose s. Basanomelan (Bd. II, 1, S. 683) und unter Eisenglanz (d. Bd. S. 614).

Eisenrost, d. i. Eisenoxydhydrat (s. d. Art.). Die Bildung von Eisenrost s. unter Eisen (d. Bd. S. 563).

Eisenrutil, syn. Nigrin.

Eisensäure[2]). Das höchste Oxyd des Eisens. Formel: FeO_3. Von Fremy (1840) zuerst dargestellt, später auch von Rose und Smith untersucht. Nach Kopp's [3]) Angabe hatte Stahl schon das Factum beobachtet, dass Eisen mit Salpeter verkalkt mit Wasser eine amethyst- oder purpurfarbene Lösung giebt. Eckeberg erhielt 1802 beim Behandeln der Schmelze von Gadolinit und Kalihydrat mit Wasser eine dunkelrothe alkalische Lösung, und er fand, dass diese nicht von Mangan, sondern von Eisenoxyd herrühre. Becquerel[4]) bemerkte 1832, dass Eisenoxyd, mit Kalihydrat geschmolzen, beim Behandeln mit Wasser Sauerstoffgas entwickele, wie er glaubte durch Zerlegung von Kaliumhyperoxyd.

Eisensäure ist nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Alkalien bekannt; sie bildet sich beim Erhitzen von Eisenfeile mit salpetersaurem Kali oder mit Kalihydrat bei Luftzutritt, sowie auf nassem Wege aus Eisenoxydhydrat durch Einwirkung von Chlor oder durch Elektrolyse bei Gegenwart von Alkalien in warmer Lösung.

Fremy bringt ein Gemenge von 1 Thl. sehr feiner Eisenfeilspäne mit 2 Thln. trockenem Salpeter (Trommsdorff und Wackenroder nehmen 1 Thl. Eisenfeile auf 12 Thle. Salpeter) in einen sehr geräumigen am Boden bis zum schwachen Rothglühen erhitzten Tiegel; das Gemenge entzündet sich an einem Punkte und die Reaction pflanzt sich auch nach Entfernung des Tiegels aus dem Feuer durch die ganze

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 203; Bd. CXI, S. 366.

[2]) Litteratur: Fremy, Compt. rend. T. XII, p. 23; T. XIV, p. 442; T. XV, p. 1106; T. XVI, p. 187; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 261; Bd. XLIV, S. 254; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 108; Pharm. Centralbl. 1845, S. 146. — Denham Smith, Phil Magaz. (1843), T. XXIII, p. 217; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 232. — H. Rose, Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 315; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 230. — Trommsdorff, Arch. d. Pharm. Bd. LXVIII, S. 103. — Wackenroder, Ebend. Bd. LXXII. S. 41.

[3]) Geschichte der Chemie, Bd. I, S. 192.

[4]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LI, p. 105.

Masse fort, die sich dabei stark aufbläht, daher ein sehr grosser Tiegel erforderlich ist. Die so erhaltene grünlich grauschwarze Masse muss schnell in ein gut verschlossenes Gefäss gebracht werden. An Wasser giebt sie eisensaures Kali und salpetrigsaures Kali ab (Fremy). Ein Gemenge von 40 Grm. Eisenoxyd mit 160 Grm. Salpeter wird in einem gut bedeckten Tiegel eine Stunde lang bis zum starken Rothglühen erhitzt (Smith).

Auch durch heftiges aber nur kurzes Glühen (einige Minuten) von Eisenoxyd mit der 6- bis 8fachen Menge Kalihydrat und etwas Salpeter, oder durch Glühen ohne Salpeter bei hinreichendem Luftzutritt, entsteht das eisensaure Kali, so wie durch Rothglühen von Eisenoxydhydrat mit Kaliumsuperoxyd (Fremy).

Durch Behandeln der geglühten Masse mit kaltem Wasser erhält man gelöstes eisensaures Kali. Die Lösung erhält man direct, wenn man 5 Thle. frisch gefälltes Eisenoxydhydrat abgewaschen und zwischen Papier gepresst mit einer Lösung von 10 Kalihydrat und 16 Wasser zusammenbringt und einen raschen Strom von Chlorgas (mit Vermeidung eines Ueberschusses) einleitet, wobei sich das Eisenoxyd unter Erwärmung auf 40° bis 50° C. mit tief kirschrother Farbe löst; bei sehr concentrirter Kalilauge setzt sich das Salz beim Erkalten auch wohl als ein schwärzliches Pulver ab.

Poggendorff und Rose erhielten eisensaures Kali durch Elektrolyse, als sie in ein Becherglas mit concentrirter Kalilauge ein poröses Porcellangefäss mit der gleichen Lauge gefüllt brachten; in der ausserhalb des porösen Gefässes befindlichen Lauge war eine Platte von englischem Roheisen (Schmiedeisen und Stahl sind nicht anwendbar), welche den positiven Pol einer kräftigen Batterie bildete, deren negativer Pol von Eisen oder Platin innerhalb des Thongefässes stand. Durch Einstellen in Eis wird die Flüssigkeit möglichst abgekühlt. Die Kalilauge am positiven Pol färbt sich bald roth, später erscheint sie dunkel und undurchsichtig, und zuweilen setzen sich mikroskopische Krystalle von eisensaurem Kali ab.

Das eisensaure Kali ist im festen Zustande nicht näher bekannt, es ist in Wasser löslich, weniger leicht bei Gegenwart von Kalihydrat; die wässerige tief kirschrothe Lösung erscheint, wenn concentrirt, nur in dünnen Schichten durchsichtig; sie hält sich besonders concentrirt und bei Gegenwart von freiem Kalihydrat längere Zeit unverändert, und kann selbst gekocht werden; je verdünnter und wärmer die Lösung, desto leichter zerfällt sie unter Abscheidung von Sauerstoff und Fällung von Eisenoxydhydrat; eine verdünnte Lösung zersetzt sich beim Kochen sogleich. Säuren, auch Salpetersäure und Schwefelsäure, entfärben die rothe Lösung sogleich unter Entwickelung von Sauerstoff, und bei wenig Säure unter Abscheidung von Eisenoxyd; Salzsäure entwickelt Chlor. Metalle und viele Salze derselben, auch Alaun, zersetzen und entfärben die Lösung; aus Mangan- und Nickelsalzen bilden sich Hyperoxyde dieser Metalle. Desoxydirende Substanzen zersetzen und entfärben das eisensaure Salz schnell, indem sie den Sauerstoff aufnehmen; so schweflige Säure, salpetrige Säure, Ammoniak und Ammoniaksalze, namentlich auch organische Körper, von diesen bewirken einige eine schnellere Zersetzung (weinsaures und traubensaures Kali, Eiweiss, Alkohol), als andere (benzoësaures, oxalsaures, essigsaures Salz). Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium färben die concentrirte Lösung tief

grün, beim Verdünnen mit Wasser wird sie dann hellgrün und beim Erhitzen braun, beim Erkalten wieder grün; es scheint hier ein Sulfosalz eines der Eisensäure proportionalen Eisenpolysulfurets gebildet zu sein.

Dem eisensauren Kali analog lässt sich eisensaures Natron darstellen. Aus den eisensauren Alkalien lassen sich durch doppelte Zersetzung die übrigen eisensauren Salze darstellen, da sie in Wasser nicht löslich sind. Eisensaurer Baryt ($BaO.FeO_3 + HO$?), durch Zersetzung des Kalisalzes mit Chlorbarium erhalten, ist ein voluminöser cochenill- oder purpurrother Niederschlag, der nach dem Abwaschen auf dem Filter und Trocknen bei 100° C. ziegel- oder rosenroth erscheint; das Salz ist ziemlich beständig, lässt sich sogar mit Wasser einige Zeit kochen, und Essigsäure löst es mit rother Farbe; durch Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure, so wie durch starkes Erhitzen für sich wird das Salz sogleich zersetzt und entfärbt (Smith).

Andere eisensaure Salze sind nicht untersucht. *Fe.*

Eisensafran s. Eisenoxyd (*Crocus martis*) und Eisenoxydhydrat (*Croc. Martis aperitivus*).

Eisensalmiak s. unter Eisenchlorid (S. 605).

Eisensammterz, schaumiger Wad.

Eisensand, magnetischer, heisst das in losen Körnern und als Sand vorkommende Magneteisenerz.

Eisensand, titanhaltiger, wird das sandig vorkommende Titaneisenerz (der Titaneisensand) genannt.

Eisensanderz, mit Eisenocher innig durchdrungener Sandstein.

Eisensandstein ist eisenschüssiger Sandstein, gelb, braun bis roth gefärbt, nach der Art des Eisenochers, welcher darin enthalten ist und dessen Menge sehr wechselt *K.*

Eisensauen nennt der Hüttenmann unreine Eisenmassen, die sich im Hohofen am Bodenstein als schwer schmelzbar absetzen; das Eisen ist oft halb gefrischt, häufig enthält es reichlich Graphitblättchen, ferner Silicium, Phosphor, ferner von anderen Metallverbindungen Chrom, Molybdän, Blei, Vanadin, Titan u. a. Das Titan findet sich oft als Stickstoff-Cyan-Titan in mehr oder weniger deutlichen Krystallen ausgeschieden. Auch beim Verhütten eisenreicher Erze auf Kupfer, Blei, Zinn u. s. w. bilden sich zuweilen solche Ofensauen.

Die nachstehende Tabelle giebt die Zusammensetzung einzelner Ofensauen.

1. bis 2. Eisensauen aus dem Mannsfelder Kupferschieferöfen, von Stromeyer[1]) und Heine; 4. Richelsdorfer Eisensauen, von Genth[2]); 5. Fahluner Eisensauen von Schwarzkupferschmelzen, von Sefström[3]); 6. Eisensauen vom Verschmelzen von Rohschlacke von Plattner; 7. Härtling aus Altenberger Zinnöfen, nach Berthier.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 177. — [2]) Ebendas. Bd. XXXVII, S. 193.
[3]) Journ. f. techn. u. ökon. Chem. Bd. III, S. 300.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Eisen	76,8	73,2	57,5	84,2	64,8	88,5	61,5
Molybdän	10,0	9,1	27,3	7,0	—	—	—
Nickel	1,1	4,6	} 5,5	—	—	—	—
Kobalt	3,2	0,8		2,8	—	—	—
Kupfer	3,4	1,8	2,5	4,5	32,9	—	—
Mangan	0,02	—	—	—	—	—	—
Zinn	—	—	—	—	—	—	30,5
Kohlenstoff	0,4	1,4	1,3	1,1	—	—	0,9
Silicium	0,3	—	—	1,3	0,7	9,0	—
Schwefel	2,0	0,1	0,5	0,3	1,2	1,2	—
Phosphor	1,2	6,0	4,6	0,04	—	—	—
Arsen	1,4	—	—	—	—	—	1,4
Fremde Metalle	—	—	—	—	4,0[1]	0,8[2]	0,9[3]

[1]) Aluminium. — [2]) Wismuth. — [3]) Wolfram.

Eisenschaum heissen lockere Haufwerke zarter rother Schüppchen des Rotheisenerzes.

Eisenschlacke s. unter Eisen, kohlenstoffhaltendes, Anhang.

Eisenscheel, syn. Wolframit.

Eisenschwamm, d. i. schwammartiges Eisen, s. unter Eisen S. 562, und Eisenschwamm von Chenot s. bei Schmiedeisen.

Eisenschwärze, erdiges Magneteisenerz.

Eisenschwarz wird der Graphit seines Gebrauchs wegen genannt. Als Eisenschwarz kommt auch durch Fällen von Antimonlösung mit Zink erhaltenes Antimonpulver vor, welches benutzt wird, um Gypsfiguren einen eisenfarbenen Ueberzug zu geben.

Eisenseife, *Sapo ferri*, nennt man die Verbindungen der Fettsäuren mit Eisenoxydul oder Eisenoxyd, erhalten durch Fällen von neutralem Eisenoxydul- oder Oxydsalz mit Seifenlösung. Die Eisenoxydulseifen sind schmutzig grün, werden an der Luft braun, die Eisenoxydseife ist braun. Diese Seifen sind unlöslich in Wasser, die meisten löslich in flüchtigen und fetten Oelen wie in Aether und Alkohol. Sie werden als Pflaster benutzt.

Eisensilberglanz, syn. Sternbergit.

Eisensinter wurde der Glockerit und Pitticit genannt, sowie auch unter diesem Namen von C. Rammelsberg[1]) das von Kersten[2]) analysirte basisch-arsensaure Eisenoxyd vom tiefen Fürstenstollen bei Freiberg in Sachsen aufgeführt wird, für welchen die Formel $2\,Fe_2\,O_3 \,.\, As\,O_5 + 12\,HO$ berechnet wurde. *K.*

Eisenspath, Siderit, Spatheisenstein, kohlensaures Eisen, Eisenkalk, brachytyper Parachrosbaryt, Chalybit, Sphärosiderit, Junkerit, Siderodot, Stahlstein, Flinz, Weisserz, Blauerz, Braunerz, *Sidérose*, *Fer carbonaté*, *Fer oxidé carbonaté*,

[1]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 371. — [2]) Schweigg. Journ. Bd. LIII, S. 176.

Chaux carbonatée ferrifére, Carbonate of Iron, Spathic Iron, Spathose Iron, wesentlich neutrales kohlensaures Eisenoxydul, $FeO.CO_2$, wobei geringe Mengen von Manganoxydul, Magnesia, Eisenoxydul, Zinkoxyd und Kalk als stellvertretend für Eisenoxydul vorkommen. Das für die Gewinnung von Roheisen besonders von Stahl sehr wichtige Mineral krystallisirt rhomboëdrisch und die Krystalle zeigen vorherrschend das Rhomboëder $R = 107^0$, $^1/_2 R' = 136^0 34'$ für sich oder in Combination mit anderen Gestalten, selten andere für sich, wie das Skalenoëder R_3 oder prismatische Combinationen. Die Rhomboëder haben oft convex oder concav gekrümmte Flächen. Ausser krystallisirt findet sich das Mineral vorzüglich krystallinisch-körnig bis dicht, derb und eingesprengt, selten in kugligen, nierenförmigen und traubigen Gestalten mit radialfasriger Bildung im Inneren (Sphärosiderit). Es ist vollkommen spaltbar parallel den Flächen des Rhomboëders R, oft sind die Spaltungsflächen gekrümmt. Der Bruch ist muschlig, uneben, splittrig. Die gewöhnlichen Farben sind graue, gelbe und braune, durch Verwitterung auch bis schwarz oder roth; auf frischen Krystallflächen ist der Glanz glasartig, oft perlmutterartig, besonders auf den Spaltungsflächen; meist durchscheinend bis an den Kanten, durch Verwitterung matt und undurchsichtig. Der Strich ist weiss, gelblich oder graulich, bei verwitterten Vorkommnissen gelb bis braun. Härte = 3,5 bis 4,5; specif. Gewicht = 3,7 bis 3,9. In Säuren mit Brausen auflöslich; vor dem Löthrohre unschmelzbar oder sehr schwer schmelzbar, schwarz und magnetisch werdend, mit Borax und Phosphorsalz geschmolzen starke Eisenreaction zeigend, mit Soda häufig die Reaction des Mangan. Das Mineral ist zur Verwitterung geneigt, indem die Kohlensäure entweicht, das Eisenoxydul sich ganz oder theilweise in Oxyd oder Oxydhydrat umwandelt, wodurch der Eisenspath sich in Braun-, Roth- und Magneteisenerz umwandelt und mit diesen Species gemengt vorkommt, wenn die Zersetzung, die meistens von Aussen nach Innen vorschreitet, nicht vollständig ist. Sehr häufig ist Thon beigemengt, auch Quarz und kohlige Substanzen, und die Gemenge mit Thon bilden oft sphäroidische, auch Sphärosiderit genannte Gestalten. Zu den Varietäten des Eisenspathes gehört auch der Siderodot Breithaupt's[1]), eine kalkhaltige Varietät von Radstadt in Salzburg, sowie der Junkerit Dufrénoy's[2]) von Poullaouen in der Bretagne, dessen undeutliche Krystalle für orthorhombische gehalten wurden, nach Breithaupt[3]) und Kenngott[4]) rhomboëdrische sind und mit denen des Eisenspathes übereinstimmen. Zweifelhaft bleibt noch der Thomäit Mayer's[5]), welcher auch Eisenoxydulcarbonat ist, aber quadratisch krystallisiren soll. *K.*

Eisenspeiskobalt, eisenhaltiger Smaltit oder Speiskobalt.

Eisenspiegel, dichtes Rotheisenerz mit zufälligen glatten und stark glänzenden Absonderungs- oder Rutschflächen.

Eisenspinell, syn. Pleonast, schwarzer Spinell.

Eisenstein, heisst Eisenerz, wenn dasselbe feste Massen bildet.

---

[1]) v. Leonh., Jahrb. f. Min. 1847, S. 218. — [2]) Annal. de chim. et de phys. T. LVI, p. 198. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LVIII, S. 278. — [4]) Uebers. d. Res. min. Forsch. 1854, S. 43. — [5]) v. Leonh. Jahrb. f. Min. 1845, S. 200.

Eisensteinmark, sächsische Wundererde, *Terra miraculosa Saxoniae*, Teratholith, Steinmark zum Theil, verhärtetes oder festes Seinmark, *Lithomarge de Rochlitz*, *Argile Lithomarge violacée*, von C. Rammelsberg[1]) nach Schüler's Analyse[2]) durch die Formel $3(Al_2O_3,Fe_2O_3).4SiO_3+9HO$ ausgedrückt, ist ein unkrystallinisches, derbes bis erdiges Mineral mit muschligem ebenem oder unebenem Bruche, welches lagerartig im Steinkohlengebirge der Gegend von Planitz bei Zwickau in Sachsen vorkommt und ausser obigen Bestandtheilen noch Kalk, Magnesia, Kali und Manganoxyd enthält, so dass eine bestimmte Formel noch fraglich ist, so wie die specifische Geltung der Species überhaupt. Es ist röthlich blau gefärbt, bis roth und grau, einfarbig und bunt, matt, im Striche glänzend, undurchsichtig, mager anzufühlen, hängt an der Zunge, hat die Härte = 2,5 und das specif. Gewicht = 2,496. Vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar und reagirt auf Eisen. *K.*

Eisensublimat, syn. **Eisenchlorid**.

Eisensulfurete. Eisen und Schwefel verbinden sich leicht direct mit einander unter verschiedenen Umständen und in vielfachen Verhältnissen, manche Verbindungen entstehen aus reinem Eisen direct auf nassem Wege wie auch beim Glühen. Kohlenstoff-Eisen (Gusseisen) verbindet sich selbst bei Glühhitze nicht mit Schwefel. Ausser einigen Subsulfureten, welche auf 1 Aeq. Eisen weniger als 1 Aeq. Schwefel enthalten, giebt es ein dem Oxydul entsprechendes Sulfuret FeS, ein dem Oxyd entsprechendes Sesquisulfuret Fe_2S_3, ein Bisulfuret FeS_2, und ein eigenthümliches Sulfuret, dessen empirische Zusammensetzung Fe_7S_8 ist.

Eisensubsulfurete.

Achtel-Schwefeleiscn, Formel: Fe_8S, bildet sich beim Glühen von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, $2Fe_2O_3 . SO_3$, in einem Strom von Wasserstoffgas. Es ist ein schwarzgraues magnetisches Pulver, welches sich in Salzsäure unter Entwickelung von 7 Volumen Wasserstoffgas auf 1 Volumen Schwefelwasserstoffgas löst (Arfvedson[3]). Wahrscheinlich ein Gemenge von Eisen mit Sulfuret.

Eisensubsulfuret, Halb-Schwefeleisen. Formel: Fe_2S, wird durch Erhitzen von wasserfreiem schwefelsauren Eisenoxydul in Wasserstoffgas erhalten, indem hier die Hälfte des Schwefels als schweflige Säure entweicht. Das Product ist ein dunkelgraues zusammenbackendes magnetisches Pulver, es löst sich leicht in wässerigen Säuren unter Entwickelung gleicher Volume Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas. In Schwefelwasserstoffgas geglüht, nimmt es Schwefel auf und bildet Sulfuret (Arfvedson).

Das Eisensubsulfuret findet sich mit anderen Schwefelmetallen verbunden in manchen Hüttenproducten, z. B. von Blei- und Kupferhütten.

Eisensulfuret.

Einfach-Schwefeleisen, Eisensulfür. Formel: FeS. Diese Verbindung findet sich, nach Berzelius, in manchem Meteoreisen,

---

[1]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 577. — [2]) Freiesleben, Magaz. f. d. Orzkt. v. Sachsen, Bd. V, S. 213. — [3]) Pogg. Annal. Bd. I, S. 72.

was Rammelsberg[1]) und Smith[2]) bestätigten; nach Letzterem findet es sich hier als ein graues metallglänzendes Pulver von 4,75 specif. Gewicht ohne sichtbare Krystallisation. Dieses Sulfuret kommt oft mit höheren Schweflungsstufen gemengt vor, und bildet sich beim Erhitzen der letzteren in Wasserstoff, so wie beim Glühen von Schwefel mit weichem Eisen, und auch auf nassem Wege durch Reduction von Eisenoxydulsalzen mittelst faulender organischer Körper, durch Einwirkung von Schwefel auf Eisen, oder von Schwefelwasserstoff auf Eisensalze. Schwefeleisen ist auch die Ursache der schwarzen Farbe des Inhalts der Gossen in den Städten; die aus Eisenabfällen aller Art entstehenden Eisenverbindungen, Rost u. s. w., sind durch die Einwirkung von faulenden organischen Stoffen bei Gegenwart von schwefelsauren Salzen in schwarzes feinvertheiltes Schwefeleisen verwandelt[3]).

Nach Berzelius muss man, um das Einfach-Schwefeleisen frei von höheren Sulfiden zu erhalten, Stücke von Eisenblech mit nicht überschüssigem Schwefel in einem bedeckten Gefässe anhaltend, aber nicht so stark erhitzen, dass das entstandene Sulfuret schmilzt, weil sich sonst bei überschüssigem Eisen auch Halb-Schwefeleisen bildet. Das Eisensulfuret bedeckt das Blech als eine nach dem Erkalten metallglänzende gelbliche Rinde, die durch Biegen leicht abfällt.

Bei der Darstellung von Schwefeleisen nach den folgenden Methoden enthält das Einfach-Schwefeleisen meistens geringe Mengen höherer Sulfurete. Man erhitzt ein Gemenge von 3 Thln. Eisen und 2 Thln. Schwefel langsam, bis zuletzt zum Glühen, es bleibt eine schwarze zusammengesinterte Masse. Oder man erhitzt eiserne Nägel in einem hessischen Tiegel zum Weissglühen und wirft Stangenschwefel nach und nach darauf, bis die ganze Masse geschmolzen ist. Nach Gahn's von Berzelius sehr empfohlenem Verfahren wird eine Stange weiches Eisen mit dem weissglühenden Ende in Schwefel getaucht, der sich in einem gusseisernen Tiegel befindet; es bildet sich Schwefeleisen, welches abfliesst; man wiederholt diese Operation, so lange noch Schwefel vorhanden ist.

Man erhält Schwefeleisen auch durch Erhitzen von höheren Schweflungsstufen in Wasserstoffgas oder mit Eisenfeile.

Auf nassem Wege bildet sich Eisensulfuret, wenn man 28 Thle. Eisen und 16 Thle. Schwefel mit Wasser übergossen gelinde erwärmt, es entsteht hier unter starkem Erhitzen das schwarze Sulfuret. Befeuchtet man eine grössere Menge von 2 Thln. Schwefel und 3 Thln. Eisen mit nicht zu viel Wasser und bedeckt das Ganze mit Erde, so findet eine bis zum Glühen sich steigernde Erhitzung der Masse und in Folge derselben eine starke Dampfentweichung statt (daher früher solches Gemenge als künstlicher Vulcan bezeichnet ward). Die ähnliche Verbindung bildet sich beim Fällen von Eisenoxydulsalzen mit einem Schwefelalkalimetall.

Das auf trockenem Wege dargestellte Eisensulfuret ist eine dichte gelbe metallglänzende, oder eine poröse zusammengesinterte schwarze Masse; es ist zuweilen magnetisch, nach Berzelius nur, wenn es das

---

[1]) Meteoreisen von Seelägsen in Preussen, Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 443. — [2]) Meteoreisen von Tagewell-Cty. Tennessee, Sillim. Americ. Journ. [2.] Vol. XIX, p. 417. — [3]) Braconnot, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. L, p. 213. — Chevreul, Compt. rend. T. XLIII, p. 128; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 125.

höhere Sulfid enthält. Es verändert sich nicht merkbar an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, löst sich, wenn rein, vollständig in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure unter Entwickelung von reinem Schwefelwasserstoffgas ohne Abscheidung von Schwefel; bei Gegenwart von freiem Eisen entwickelt sich auch Wasserstoffgas, bei einem Gehalt an Mehrfach-Schwefeleisen bleibt das höhere Sulfid oder der durch Zersetzung desselben abgeschiedene Schwefel zurück. An der Luft erhitzt oxydirt sich das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul, beim stärkeren Erhitzen giebt es schweflige Säure und Eisenoxyd. In Wasserstoffgas wird Einfach-Schwefeleisen beim Glühen nicht verändert; im Wasserdampf geglüht, giebt es schwarzes Oxyduloxyd neben Schwefelwasserstoff und Wasserstoff. Chlorgas zersetzt es nicht bei gewöhnlicher, leicht bei höherer Temperatur, Chlorschwefel und Eisenchlorid bildend. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali bei schwacher Hitze bildet sich eine schwarze krystallinische magnetische Masse, wahrscheinlich Eisensulfosalz und Eisenoxyduloxyd enthaltend.

Das auf nassem Wege direct aus den beiden Elementen oder durch Fällen von Eisensalzen dargestellte Schwefeleisen ist ein schwarzer amorpher vielleicht Wasser enthaltender Körper, im fein vertheilten Zustande dunkelgrün erscheinend; dieses Sulfuret oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst rasch und unter starker Wärmeentwickelung, zuerst Eisenoxydulsalz, dann schnell gelbes basisches Oxydsalz bildend. Es zeigt sonst alle Eigenschaften des auf trockenem Wege dargestellten Sulfurets, nur wird es viel leichter zersetzt; Säuren lösen es sehr rasch unter plötzlicher Gasentwickelung.

Das Einfach-Schwefeleisen dient hauptsächlich zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas; das aus dichtem Eisen (Nägeln oder Stabeisen) mit Schwefel bei Weissglühhitze dargestellte dichte Präparat entwickelt langsam aber sehr gleichförmig Schwefelwasserstoffgas; das durch Glühen von Schwefelkies als Rückstand erhaltene oder mittelst Eisenfeile und Schwefel dargestellte zusammengesinterte Präparat giebt mit Säuren einen raschen, aber nicht stürmischen Gasstrom. Das auf nassem Wege aus Eisen und Schwefel dargestellte schwarze Pulver löst sich in sehr verdünnten Säuren schon ausserordentlich rasch, daher unter plötzlicher nur kurze Zeit andauernder Gasentwickelung, weshalb es zur Darstellung von Schwefelwasserstoffgas in der Regel weniger anwendbar ist; für manche Zwecke ist es aber sehr brauchbar, wenn es sich darum handelt rasch nur einige Blasen Schwefelwasserstoffgas zu erhalten.

Eisensesquisulfuret.

Anderthalb-Schwefeleisen, Eisensulfid: Fe_2S_3. Diese Verbindung macht wahrscheinlich einen Bestandtheil des Kupferkies ($Cu_2S . Fe_2S_3$) und des Magnetkies (s. unten) aus. Es wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Eisenoxyd bei 100° C., oder auf Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Es soll auf nassem Wege sich bilden, wenn gelöstes neutrales Eisenoxydsulfat tropfenweise zu überschüssigem Ammoniumsulfhydrat gesetzt wird (Berzelius). Bei Abschluss der Luft getrocknet, ist dieses Sulfid ein gelbgraues Pulver, nicht magnetisch; Säuren zersetzen es unter Bildung

von Eisenoxydulsalz, Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Bisulfuret.

Bei Abschluss der Luft geglüht, verliert es Schwefel und wird zu Achtsiebentel-Sulfuret. Im feuchten Zustande oxydirt dieses Sulfuret sich rasch an der Luft, so namentlich das schwarze durch Fällen von Eisenoxydsalz erhaltene Product.

Eisensulfürsulfuret.

Achtsiebentel-Schwefeleisen. Formel: $Fe_7S_8 = 5 FeS . Fe_2S_3$ oder $6 FeS . FeS_2$. Diese Verbindung findet sich natürlich als Magnetkies (s. Bd. V, S. 62); sie bildet sich leicht beim Erhitzen von Eisen mit etwas überschüssigem Schwefel bis zum Schmelzen der Verbindung [1]), so wie beim Glühen des Bisulfurets in bedeckten Tiegeln. Das künstlich dargestellte Sulfid ist bräunlich ins Speissgelbe; es wird vom Magnet angezogen und ist zuweilen auch attractorisch; es wird von verdünnten Säuren gelöst unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff [2]); kochende Kalilauge soll den überschüssigen Schwefel entziehen und Einfach-Schwefeleisen zurücklassen. Bei abgeschlossener Luft für sich geglüht, verändert diese Verbindung sich nicht, in Wasserstoff geglüht giebt sie Einfach-Schwefeleisen und Schwefelwasserstoff.

Eisenbisulfuret.

Zweifach-Schwefeleisen. Formel: FeS_2. Diese Verbindung findet sich in der Natur sehr verbreitet in den älteren wie in den jüngeren Formationen; sie findet sich in zwei verschiedenen Krystallformen als Eisen- oder Schwefelkies, und als Wasser-, Speer- oder Strahlkies (s. Bd. VIII, S. 340), die sich durch Krystallformen und specif. Gewicht unterscheiden; das specif. Gewicht des Schwefelkies (5,0) differirt von dem des Strahlkies (4,74) ähnlich wie das des rhombischen (2,06) und das des monoklinometrischen (1,96) Schwefels (Wöhler). Man kennt nicht die Umstände, welche die eine oder die andere Krystallform bedingten, möglich ist, dass der Strahlkies bei höherer Temperatur entstand. Es ist noch nicht gelungen, die eine Krystallform dieses Eisensulfids in die andere umzuwandeln.

Das Eisenbisulfuret bildet sich in vielen Fällen aus Eisensalz bei Gegenwart von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen in Berührung mit organischen Substanzen, Stroh, Holz, Pflanzenfaser u. s. w., durch Fäulniss derselben, wobei das Sulfuret oft die äussere Gestalt der organischen Substanz (Kugeln, Holzstücke u. dergl.) beibehält.

Zur Darstellung des Bisulfurets wird Eisenoxydulcarbonat, das Oxydoxydul, Oxyd oder Oxydhydrat von Eisen über 100° C. oder unterhalb der Glühhitze in Schwefelwasserstoffgas erhitzt; es entweicht zuerst Wasser und schweflige Säure, später Wasserstoffgas, indem zuerst sich eine niedrigere Schweflungsstufe bildet, welche später Schwefelwasserstoff zersetzt, dadurch in das Persulfid übergehend. Wenn hier-

---

[1]) Nach Berzelius ist daher alles durch Erhitzen bis zum Schmelzen dargestellte gewöhnliche Schwefeleisen solches Achtsiebentel-Sulfuret.

[2]) Nach Otto löst sich das so dargestellte, von ihm benutzte Schwefeleisen immer vollständig in verdünnter Säure ohne Abscheidung von Schwefel; eine von Röbbe untersuchte Probe enthielt Subsulfuret: $Fe_4S_3 = 2 FeS . Fe_2S$, es war hier also zu wenig Schwefel angewendet.

bei eine krystallisirte Eisenverbindung (z. B. Eisenglanz) genommen wurde, so behält das Eisenbisulfuret oft die ursprüngliche Gestalt derselben, so das es also in Afterkrystallen erhalten wird. Auch durch Erhitzen der niederen Sulfurete in Hydrothiongas, oder wenn 2 Thle. Eisensulfuret mit 1 Thl. Schwefel innig gemengt in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt werden, bildet sich das Bisulfuret (Berzelius).

Wird ein Gemenge von Eisenoxyd, Salmiak und Schwefel langsam so weit erhitzt, dass eben aller Salmiak verdampft, so bleibt im Rückstand krystallinisches Eisenbisulfuret, welches durch Abschlämmen von dem beigemengten Pulver getrennt wird (Wöhler).

Auf nassem Wege lässt es sich darstellen durch Vermischen der Lösungen von Alkalimetallpolysulfuret und Eisenchlorür bei 180°C., oder Eisenvitriol bei 165°C. (Senarmont[1]).

Das künstlich dargestellte Eisenbisulfuret ist nach seiner Darstellungsweise verschieden, es ist entweder ein voluminöses dunkelgelbes Pulver (Berzelius), oder es bildet kleine messinggelbe Würfel und Octaëder (Wöhler), oder ein schwarzes Pulver (Senarmont). Es ist nicht magnetisch, wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, concentrirte Salzsäure zersetzt es in der Hitze, Schwefelwasserstoff entwickelnd und Schwefel abscheidend; durch starke Salpetersäure oder Salpetersalzsäure wird es in der Hitze oxydirt. An der Luft verändert sich der dichte, künstliche oder natürliche Schwefelkies nicht, auch das auf nassem Wege dargestellte Bisulfuret oxydirt sich nur im feuchten Zustande etwas an der Luft, nicht wenn es trocken ist; dagegen verwittert der natürliche Strahlkies ausserordentlich leicht, und auch der äusserst fein vertheilte Eisenkies oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter merklicher Wärmeentwickelung (Rösten von Alaunerz, Erhitzen von Schwefelkies haltenden Stein- oder Braunkohlen), welches bis zur Entzündung brennbarer Substanzen sich steigern kann (Selbstentzündung von Steinkohlen). Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen giebt das Bisulfuret Schwefel, der sich verflüchtigt (Gewinnung des Schwefels in Fahlun s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 421) und im Rückstande bleibt dem Magnetkies entsprechendes Sulfuret, das zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff benutzt wird.

Bei Zutritt der Luft oxydirt sich das Eisenbisulfuret leicht bei schwacher Erhitzung unter Bildung von Schwefelsäure und Eisenvitriol (s. d. Art. und Alaunfabrikation Bd. I, S. 390 und Eisenvitriol s. d. Bd. S. 646), bei steigender Temperatur unter Entwickelung von schwefliger Säure und Hinterlassung von Eisenoxyd, das nur noch eine geringe Menge Schwefelsäure enthält. Wegen dieses Verhaltens wird der natürliche Schwefelkies in grossen Mengen statt Schwefel zur Darstellung von schwefliger Säure resp. Schwefelsäure benutzt (s. Bd. VII, S. 642). Durch Erhitzen von Schwefelkies mit 10 Proc. Kohle gemengt in überhitztem Wasserdampf und atmosphärischer Luft lässt sich der Schwefelkies vollständig entschwefeln; man erhält Schwefel, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure neben Kohlensäure und Kohlenoxyd; das Eisen bleibt je nach den Umständen metallisch oder als Eisenoxyd zurück (Brunfaut[2]). Mit Kohle geglüht, giebt der Eisenkies Schwefelkohlenstoff. *Fe.*

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 129.
[2]) Journ. des min. 1861, Nro. 5; Chem. Centralbl. 1862, S. 29.

Eisentalkspath, syn. **Breunerit** (s. Bd. II, 2, S. 454).

Eisenthon, syn. **Wacke**.

Eisenthongranat ist Granat, welcher als wesentliche Bestandtheile Eisenoxydul und Thonerde enthält und durch die Formel $3 FeO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3$ ausgedrückt wird. Wegen des Weiteren s. Granat. *K.*

Eisentinctur. Mit diesem Namen wurden früher verschiedene in Wasser, Weingeist oder Aether gelöste Eisenverbindungen bezeichnet, welche jetzt meistens wenig mehr im Gebrauch sind. *Tinct. ferri acetici* s. *acetatis ferri* der Dubliner und Edinburger Pharmakopoen ist eine Lösung von essigsaurem Eisenoxydul in Weingeist, durch Digestion von 1 Thl. Eisenvitriol, 2 Thln. essigsaurem Kali und 20 Thln. Weingeist.

Tinct. ferri acetici Rademacheri ist eine Auflösung von essigsaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd in wässerigem Weingeist, dargestellt durch Kochen eines Gemenges von schwefelsaurem Eisenoxydul und essigsaurem Blei mit Essig, Zufügen von Weingeist und Digeriren bei hinreichendem Luftzutritt.

Tinct. ferri acetici aetherea Klaprothii ist eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd (s. d. Art.) in Aether oder Aether-Weingeist.

Tinct. Martis adstringens ist eine wässerige Lösung von essigsaurem Eisenoxyd und -Oxydul; 1 Thl. Eisen wird mit 6 Thln. rohem Essig digerirt, die Lösung auf $^1/_4$ eingedampft und mit Zimmtwasser vermischt.

Tinct. ferri muriat. (*salita*) und *Tinct. ferri jodati* sind Lösungen von Chlorür oder Jodür in Weingeist (s. Eisenchlorür und Eisenjodür).

Tinct. Martis alkalisata Stahlii ist eine wässerige Lösung von Eisenoxydhydrat, vielleicht auch von kohlensaurem Eisenoxyd in kohlensaurem und salpetersaurem Kali (s. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 181).

Tinct. ferri muriatic. aetherea oder *Tinct. Martis aetherea Bestusch.* enthält Eisenchlorür oder Chlorid (s. Bd. II, 1, S. 1025).

Tinct. ferri (*T. Martis*) *cydoniata* und *Tinct. ferri pomata* sind Lösungen des betreffenden Extracts (s. d. Bd. S. 612) in etwa 6 bis 9 Thln. Zimmtwasser.

Tinct. Martis tartarisata s. *Ludovici* ist eine Lösung von weinsaurem Eisenoxyd in wässerigem Weingeist, direct erhalten aus dem reinen Eisenweinstein, oder aus einem Gemenge von 1 Thl. Eisenvitriol und 2 Thln. Weinstein, welches in Lösung gemengt und zur Trockne verdampft ist, worauf der Rückstand mit Spiritus behandelt wird. *Fe.*

Eisentitan, syn. **Titaneisenerz** oder **Ilmenit**.

Eisenturmalin nennt Rammelsberg [1]) als Unterart des Turmalin (w. m. s.) den schwarzen Turmalin, welcher das Maximum von Eisen und wenig Magnesia enthält und vor dem Löthrohr nach dem Aufschwellen braune oder schwarze Schlacken giebt. *K.*

Eisenvitriol. Grüner Vitriol, Kupferwasser. Wasserhaltendes schwefelsaures Eisenoxydul. Formel: $FeO.SO_3$ $HO + 6HO$. Der gewöhnliche Eisenvitriol des Handels ist mehr oder

[1]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 675.

weniger verunreinigtes Salz, welches im Grossen aus den natürlichen Eisensulfureten, Schwefelkies, Strahlkies, Magnetkies, hauptsächlich aus dem ersten häufiger vorkommenden Mineral, dargestellt wird. Das mehr oder weniger reine Schwefeleisen verwittert zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur, wo dann sich Eisenvitriol theils krystallisirt oder ausgewittert in drahtförmigen oder in büschel- oder haarförmigen Vegetationen, und als stalaktitartiger Ueberzug, hauptsächlich aber gelöst in den Grubenwässern findet, woraus es schon früher dargestellt ward, und daher schon den Alten bekannt war (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 529).

Wo sich solche Grubenwässer in hinreichender Menge finden, wird, wenn sie Kupfer enthalten, dieses zuerst durch Eisen ausgefällt (daher der Name *Couperose* oder Kupferwasser für Eisenvitriol), und dann der Eisenvitriol durch Concentration aus der Lauge gewonnen.

Im Rammelsberg bei Goslar sind die nicht schmelzwürdigen Erze, hauptsächlich aus Schwefelkies bestehend, früher zum Ausfüllen der abgebauten Räume in den Gruben benutzt; aus dieser später oxydirten und dadurch fest gewordenen Masse, dem sogenannten alten Mann, wird durch Auslaugen u. s. w. Eisenvitriol gewonnen (Mitscherlich).

Zur Gewinnung von Eisenvitriol im Grossen benutzt man Schwefelkies, seltener Strahlkies und Magnetkies, theils verwendet man sie in derben Massen, häufig finden sie sich gemengt mit Braunkohle, Thonschiefer und dergl. in der Alaunerde, dem Alaunschiefer u. s. w. Die Oxydation tritt zum Theil schon von selbst bei gewöhnlicher Temperatur ein, meistens wird sie durch mässiges Erhitzen, Rösten, bewirkt. Aus dem Schwefelkies wird zuweilen ein Theil des Schwefels vor dem Rösten durch Absaigern (s. Bd. VII, S. 421) abgeschieden, und erst der Rückstand, die Schwefelabbrände, werden geröstet. Zum Rösten werden die Erze auf einer mit Steinplatten belegten oder durch festgestampften Thon wasserdicht gemachten Sohle oder „Bühne“ in Haufen aufgeschichtet; wenn sie nicht von selbst leicht verwittern oder brennbare Stoffe erhalten, werden sie mit Holz im passenden Verhältniss geschichtet. Die Haufen werden entzündet, wo denn Oxydation und in Folge derselben Wärmeentwickelung stattfindet; durch Feuchthalten der Haufen und nöthigenfalls durch Umstechen wird die Verwitterung des Eisenkies befördert, zugleich aber verhindert, dass die Masse sich bis zum Schmelzen von Schwefeleisen erhitzt, was zu verhindern ist, weil das geschmolzene Erz sehr dicht und daher wenig geneigt zur Oxydation ist.

Nach der Beschaffenheit des Materials und nach der Grösse der Haufen ist das Rösten nach 6 bis 18 Monaten beendigt, man erkennt dies daran, dass der Haufen sich abkühlt und das Salz auf der Oberfläche efflorescirt. Die Haufen werden dann durch Uebergiessen mit Wasser ausgelaugt; die Lauge sammelt sich vor dem Abhange der Bühne in einer Vertiefung, dem „Sumpf“, in welchen man altes Eisen legt, theils um die freie Schwefelsäure der Rohlauge zu sättigen, theils um die Oxydation des Eisenoxyduls zu verhindern. Je nach dem Reichthum der Erze und der Vollständigkeit der Oxydation enthält die Lauge 7 bis 10 oder 20 bis 25 Proc. Vitriol.

Um schwache Rohlauge zu concentriren, hat man in Fahlun Dorngradirung angewandt, hierbei findet durch vielfache Berührung mit Luft theilweise Oxydation und Bildung von viel basischem Eisenoxydsalz statt. Die Rohlauge wird nun in Berührung mit altem Eisen in Bleipfannen abgedampft, oder man wendet von Stein gemauerte Pfannen an,

über welche die Flamme hinstreicht, so dass die heissen Gase in unmittelbare Berührung mit der Lauge kommen. Nach hinreichender Concentration enthält die Lauge etwa 48 Proc. Vitriol, man bringt sie dann in Fässer und lässt sie hier 12 Stunden zum Klären stehen, wonach sie dann in die Krystallisationsgefässe (Wachsfässer) kommt, in welchen die Krystalle sich theils an den Wänden, theils an eingehängtes Reisig, Rechen und dergl. ansetzen; nach 10 bis 14 Tagen ist die Krystallisation beendigt. Die Mutterlauge wird, wenn sie nur Eisensalz enthält, wieder zu der Rohlauge gesetzt, enthält sie hinreichend Thonerdesalz (von Alaunerde oder Alaunschiefer, s. Bd. I, S. 390), so dient sie zuerst zur Gewinnung von Alaun und der Eisenvitriol ist dann oft überhaupt nur als weniger werthvoll Nebenproduct.

Beim Concentriren der Rohlauge scheidet sich theils beim Eindampfen, theils beim Stehen ein gelber Bodensatz von basisch-schwefelsaurem Eisenoxydsalz ab, gemengt zuweilen mit Gyps; dieser Absatz giebt geglüht (unreines Eisenoxyd) eine rothe Farbe, welche als solche benutzt wird.

Enthält der Schwefelkies Kupfererz beigemengt, so enthält die Lauge Kupfersalz, man fällt dann entweder das Kupfer aus der Rohlauge durch Eisen als Cementkupfer, oder stellt durch Eindampfen ein Gemenge von Kupfer- und Eisenvitriol dar, welches Gemenge früher als Salzburger Vitriol bezeichnet, und absichtlich dargestellt ward (s. Bd. VII, S. 545); es ist für manche Zwecke, namentlich in der Färberei, sehr brauchbar, während der Kupfergehalt für andere Zwecke nachtheilig ist.

Eisenvitriol wird auch durch Auflösen von kohlensaurem Eisenoxydul (Sphärosiderit) in verdünnter Schwefelsäure [1]), so wie durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Eisenoxyd erhalten; nach letzterer Methode kann man das Salz zuweilen vortheilhaft darstellen, um die bei Röstprocessen entweichende schweflige Säure durch mehr oder weniger reines Eisenoxyd zu condensiren und zugleich den schädlichen Einfluss der Säuredämpfe zu hindern [2]).

Der Eisenvitriol enthält meistens schwefelsaures Zinkoxyd, oft in merkbarer Menge, so wie schwefelsaure Thonerde und oft Kalk- und Magnesiasalz, geringe Mengen Nickel-, Kobalt- und Manganoxydulsalz, namentlich aber immer Eisenoxydsalz, weshalb seine Farbe nicht bläulich, sondern grasgrün ist, oft ist er sogar mit einem gelben Pulver von basischem Eisenoxydsalz überzogen. Die Eigenschaften des Eisenvitriols sind wesentlich die des schwefelsauren Eisenoxyduls (siehe Bd. VII, S. 530), je nach den Beimengungen aber etwas veränderlich, er löst sich in 1,6 Wasser von 10°C. und in 0,34 Wasser von 100°C., basisches Oxydsalz zurücklassend; die Lösung reagirt meist von anhängender freier Schwefelsäure etwas sauer.

Eisenvitriol wird zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure benutzt, so wie zur Darstellung von Dinte, von Berlinerblau, zum Schwarzfärben (mit Gerbstoff), zum Blaufärben (mit Blutlaugensalz), zur Desoxydation von Indigo (kalte Küpe), zum Reduciren von Gold, zur Darstellung mancher Eisenpräparate (s. d. einzelnen Artikel). Für manche Zwecke sind bestimmte Verunreinigungen nachtheilig, so der Gehalt an Kupfersalz bei Darstellung von Berlinerblau (wegen Beimen-

---

[1]) Polyt. Centralbl. 1861, S. 219. — [2]) Ebend. S. 490.

gung von rothem Ferrocyankupfer), der Gehalt an Oxyd bei der Indigoküpe; dagegen ist z. B. das Oxydsalz vortheilhaft bei Darstellung von Dinte, von Berlinerblau, beim Schwarzfärben mit Gerbstoffsubstanzen etc. Der geringe Werth des Eisenvitriols und die Art der Beimengungen macht, dass reiner Eisenvitriol nie durch Reinigung des käuflichen, sondern immer direct aus Eisen und Schwefelsäure dargestellt wird (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 529). *Fe.*

Eisenvitriol, rother, syn. Botryogen (s. Bd. II, 2, S. 332).

Eisenwasser, syn. Stahlwasser, s. unter Mineralwasser.

Eisenwasserstoff. Schon Thomson[1]) hatte darauf aufmerksam gemacht, dass der beim Auflösen von Eisen in Salzsäure oder Schwefelsäure sich entwickelnde Wasserstoff auch nach dem Waschen mit Kalilauge noch etwas Phosphor und Eisen enthalte. Dupasquier[2]) schloss aus seinen Versuchen, dass das mit Eisen erhaltene Gas Eisenwasserstoff enthalte. Fresenius und Schlossberger[3]) zeigten, dass das so dargestellte von allen mechanischen Beimengungen gereinigte Wasserstoffgas kein Eisen enthalte, dass die Flecke, welche sich aus der Flamme von solchem Wasserstoff an kalte Körper absetzen, von etwas Phosphor herrühren. Reinsch[4]) hat nun später wieder geglaubt Eisenwasserstoff zu haben; Erlenmeyer[5]) giebt an, dass auch in diesem Fall das Gas nur Phosphorwasserstoff, aber kein Eisen enthalte. Auch Cameron[6]) konnte mit Hülfe von Eisennatrium eine solche Verbindung nicht erhalten.

Wird Eisenjodür mit Zinkäthyl und Aether zusammengebracht, so entwickelt sich Gas (Aethylwasserstoff und Wasserstoff) und im Rückstand bleibt nach dem Auswaschen mit Aether, nach Wanklyn und Carius[7]), und gemengt mit metallischem Eisen Wasserstoffeisen als schwarzes dem metallischen Eisen ähnliches Pulver, welches sich bei Berührung mit Wasser oder beim Erhitzen zersetzt unter Entwickelung von Wasserstoff. *Fe.*

Eisenweine, Stahlweine, sind jetzt wenig mehr gebräuchliche Arzneimittel, Lösungen von Eisenpräparaten in Wein[8]).

Eisenweinstein, syn. Stahlweinstein (Bd. VIII, S. 181).

Eisenwolframsäure nennt Laurent[9]) eine Verbindung von Eisenoxyd mit Wolframsäure (s. Wolframsaure Salze).

Eisenzinkblende, eisenhaltige Zinkblende mit beträchtlichem Eisengehalt, wie der sogenannte Marmatit und Marasmolit, welche man auch als eigene Species von der Zinkblende trennte. *K.*

---

[1]) System. d. Chem. Uebers. v. Wolff 1805, Bd. I, S. 186. — [2]) Compt. rend. T. XIV, p. 511; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 264. — [3]) Ebend. Bd. LI, S. 415. — [4]) N. Jahrb. d. Pharm. Bd. IX, S. 9; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 190. — [5]) N. Jahrb. d. Pharm. Bd. IX, S. 97. — [6]) Chem. News. T. II, p. 181; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1860, S. 181. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 74. — [8]) Vergl. Herberger, Buchn. Repert. Bd. LVII, S. 214. — [9]) Compt. rend. T. XXXI, S. 692.

Eisenzinkspath und **Zinkeisenspath** unterschied V. Monheim [1]), je nachdem Verbindungen der Kohlensäure mit Eisenoxydul und Zinkoxyd mehr des letzteren oder des ersteren enthalten, wie diesen Wechsel seine Analysen der Vorkommnisse vom Altenberge bei Aachen nachwiesen. *K.*

Eisenzinnerz, eisenhaltiges Zinnerz.

Eisessig, syn. **Essigsäurehydrat.**

Eisöl, veralteter Name für wasserfreie Schwefelsäure.

Eispflanze ist das *Mesembrianthemum crystallinum* wegen der die Blätter bedeckenden mit weissem durchscheinenden basischen Saft gefüllten Drüsen; der Saft enthält namentlich oxalsaures Natron.

Eisspath nannte Werner den sogenannten glasigen Feldspath, welcher sich in vulkanischen Auswürflingen am Fusse des Vesuvs in Begleitung von Nephelin, Augit und Glimmer und in der Gegend des Laacher See's findet. Denselben trennte G. Rose [2]) vom Orthoklas als eine eigene Species und nannte ihn Rhyakolith. Neuerdings jedoch nahm G. Rose [3]) seine Analyse zurück, weil es ihm schien, dass der früher analysirte Rhyakolith mit Nephelin, der so häufig am Vesuv mit dem glasigen Feldspath oder Sanidin vorkommt, gemengt gewesen sei, wodurch dann die Analyse unrichtig ausfallen musste. Auch Sartorius v. Waltershausen [4]) analysirte einen sogenannten Eisspath vom Monte Somma und fand weniger Kieselsäure, als die Formel des Orthoklas erfordert, immerhin aber mehr, als G. Rose gefunden hatte, wodurch die neuere Ansicht des letzteren bestätigt erscheint, dass Beimengungen die abwechselnden Verhältnisse des Eisspathes hervorrufen. *K.*

Eisstein, syn. **Kryolith.**

Eiter [5]), ein bei den Menschen und den höheren Thieren (Säugethieren) vorkommendes Krankheitsproduct, das gewöhnlich in Folge einer Entzündung gebildet wird. Man unterscheidet einen gutartigen Eiter, der sich in reifen Abscessen, in gutartigen Wunden findet, und einen schlechten Eiter (Jauche, Ichor).

Der gutartige Eiter ist eine dickliche, rahmähnliche Flüssigkeit ohne Flocken oder käsige Niederschläge, warm von einem eigenthümlichen thierischen Geruch, der beim Erkalten verschwindet, von schwach süsslichem faden Geschmack und einem specifischen Gewichte von 1,030 bis 1,033. Er besteht wie das Blut aus einer farblosen wässerigen Flüssigkeit, dem Eiterserum, und aus kleinen organisirten Theilen, den Eiterkügelchen oder Eiterkörperchen, welche in der Flüssigkeit suspendirt, mit derselben eine Emulsion bilden.

Die Eiterkörperchen sind rundliche Zellen von $^1/_{200}$ bis $^1/_{300}$ Linie

---

[1]) v. Leonh. Jahrb. f. Min. 1849, S. 98. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XV, S. 193. — [3]) Dessen krystallochemisches Mineralsystem, S. 88. — [4]) Dessen vulk. Gest. in Sicilien und Island, S. 24. — [5]) Lehmann: Zoochemie 1858, S. 233, 522. — J. Vogel, path. Anatomie 1845. S. 12 bis 35, 105. — Bödeker, Zeitschr. f. rat. Medicin, Bd. VII, S. 145 bis 149; ebandas. Bd. VI. 2. Heft. — Fordos, Compt. rend. T. LI, p. 215; Recueuil des travaux de la Soc. d'émulation pour les scienc. pharm. T. III, Fasc. I, p. 30.

Durchmesser, die in ihrem Innern einen doppelten oder dreifachen, seltener einfachen Kern zeigen, der bisweilen schon ohne alle weitere Behandlung sichtbar ist, immer aber bei Zusatz von Essigsäure zum Vorschein kommt. In ihrer Gestalt, Grösse und in ihrem mikrochemischen Verhalten stimmen sie vollkommen mit den farblosen Blutkörperchen überein. Sonstige Formelemente des Eiters sind Molekularkörnchen, zuweilen sogenannte Entzündungskugeln und Fettkügelchen. Das Eiterserum, durch Absetzenlassen der Eiterkörperchen erhalten, ist vollkommen klar farblos oder schwach gelblich gefärbt, von schwach alkalischer Reaction, und gerinnt beim Erhitzen zu einer dicklichen weissen Masse.

Als constante chemische Bestandtheile des Eiters sind nachstehende zu betrachten: Wasser, Albumin, Fette, Seifen, Cholesterin, Cerebrinsäure und phosphorhaltiges Fett (Lehmann, Bödeker), Extractivstoffe, worunter Leucin (Bödeker) und anorganische Salze, worunter sehr viel Chlornatrium, dann aber auch phosphorsaure Alkalien, kohlensaure Alkalien (Lehmann), schwefelsaurer Kalk (in der Asche nach Lehmann), phosphorsaure Erden und etwas Eisenoxyd.

Nicht constante Bestandtheile sind: Schleimstoff (im Eiter entzündeter Schleimhäute), Pyin (häufig, aber im guten Eiter gesunder Individuen nicht oder selten), Caseïn (zweifelhaft), Chondrin (von Bödeker im Eiter eines Schenkelabscesses nachgewiesen), Chlorrodinsäure (Eiter bei Phosphornecrose, in Congestionsabscessen, im Krebssaft, Bödeker), Pyocyanin (in abnormem blauen Eiter), Gallensäuren und Gallenpigment (im Eiter eines Schenkelabscesses bei katarrhalischem Icterus gefunden), Zucker (im Eiter von Diabetikern) und Harnstoff.

Chlorrodinsäure ist eine von Bödeker im Eiter entdeckte organische Säure. Der getrocknete Eiter wurde mit Aether und Alkohol und mit Wasser gekocht, die wässerige Lösung mit Bleiessig gefällt, und der zersetzte Bleiniederschlag mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen. Der Alkoholrückstand enthielt die Säure als mikroskopische kuglige Gruppen zarter Nadeln. Die Chlorrodinsäure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich, nichtflüchtig, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt unter Entwickelung des Geruchs der verbrennenden Albuminate. Die wässerige Lösung wird durch Sublimat, salpetersaures Quecksilberoxyd und Zinnchlorür gefällt, ebenso durch Gallustinctur und Jod. Chlorwasser erzeugt darin eine rosenrothe Färbung.

Pyocyanin ist ein aus durch Eiter blaugefärbten Verbandleinen jüngst von Fordos dargestellter blauer Farbstoff. Er erhielt ihn, indem er die Verbandleinen mit schwach ammoniakalischem Wasser auszog, welches sich dabei blau oder grün färbte. Er schüttelte die Lösung mit Chloroform, welches daraus Pyocyanin, Fett und ein gelbes Pigment aufnahm. Das von der wässrigen Lösung getrennte Chloroform liess er verdunsten, behandelte den Rückstand abermals mit Chloroform, und wiederholte diese Procedur. Hierauf behandelte er den Rückstand mit etwas Salzsäure, wodurch das Pyocyanin in eine rothe Substanz, eine Verbindung mit Salzsäure, verwandelt wird. Diese Lösung liess er an der Luft eintrocknen, und zog sie abermals mit Chloroform aus, welches die fremden Stoffe löste, die salzsaure Verbindung des Pyocyanins aber ungelöst liess. Letztere zerrieb er mit etwas Baryt unter einer Schicht Chloroform, welches sich nun wieder blau färbte und nach dem Verdunsten das Pyocyanin in Krystallen absetzte. So dargestellt bildet

es blaue Prismen, die in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform löslich sind. Durch Chlor wird es entfärbt, durch Säuren geröthet, durch Alkalien gebläut. Enthält eine Pyocyaninlösung noch Eiter, so verliert sie in verschlossenen Gefässen nach und nach ihre Farbe, nimmt dieselbe aber beim Schütteln mit Luft wieder an. Dieselbe Entfärbung erleidet sie, wenn sie bei Luftabschluss mit wenig Schwefelnatrium behandelt wird, und bläut sich nachher auch wieder an der Luft.

Die Eiterkörperchen haben ein viel geringeres Senkungsvermögen als die Blutkörperchen, sie setzen sich daher nur sehr langsam ab; wie die Blutkörperchen können sie nicht filtrirt werden, werden aber auch durch Zusatz von Salzen nicht filtrirbar. Der Eiter coagulirt beim Erhitzen wie eine Albuminlösung, das Coagulum schliesst aber die Eiterkörperchen in sich ein, und wird durch jene Reagentien, welche Albuminate fällen, präcipitirt. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, geht er zuweilen in saure Gährung über. Dieselbe tritt namentlich bei mittlerer Temperatur in lufthaltenden verkorkten Gefässen ein, der Eiter nimmt dabei allmälig deutlich saure Reaction an; es bilden sich flüchtige und nichtflüchtige Fettsäuren aus den im Eiter enthaltenen Fetten, worunter namentlich Buttersäure und Palmitinsäure leicht nachweisbar sind. Bluthaltiger oder sogenannter schlechter Eiter gehen meist sofort, ohne vorher der sauren Gährung unterlegen zu haben, in die alkalische, d. h. in Fäulniss über.

Der schlechte Eiter unterscheidet sich von dem guten hauptsächlich durch den Mangel der Eiterkörperchen, oder eine unvollkommene Ausbildung derselben; er besteht fast nur aus Serum, das aber häufig aufgelöstes Hämatin enthält; zuweilen entwickelt er Schwefelammonium. Quantitative Analysen des Eiters wurden in grosser Menge, u. a. von Valentin, v. Bibra, Lassaigne und Bödeker angestellt. Da wir keine Methode besitzen, die Eiterkörperchen zu bestimmen, so haben diese Analysen, bei welchen die Körperchen mit dem Albumin collectiv bestimmt wurden, einen nur sehr beschränkten Werth. Wir heben aus ihnen die jüngste von Bödeker angestellte heraus. Bödeker fand in 100 Thln. Eiter eines Congestionsabscesses eines sonst gesunden Mannes: Wasser 887,6, feste Stoffe 112,4, Albumin 43,8, Schleim- und Eiterzellen 46,5, Cholesterin und Fett 10,9, Chlornatrium 5,9, andere Alkalisalze 3,2, Erdphosphate und Eisen 2,1. Aus diesen und aus anderen Eiteranalysen ergiebt sich, dass der Eiter reicher ist an festen Stoffen als das Blutserum.

Der feste Rückstand des Eiters enthält 5 bis 6 Proc. anorganische Salze. Unter den löslichen Salzen macht das Chlornatrium den überwiegenden Bestandtheil aus. Nach den Untersuchungen von Nasse enthielten 100 Thle. Eiterserum 1,26 Chlornatrium, 100 Thle. der Eiterasche 72,33 Proc. Der Vergleich des Kochsalzgehaltes des Eiterserums mit dem des an Körperchen reichen Eiters zeigt, dass das Chlornatrium hauptsächlich dem Eiterserum angehört.

Die Eiterbildung beruht auf der Transsudation eines mehr oder weniger modificirten Blutplasmas, und auf der Bildung der Eiterkörperchen in und aus demselben. Die erstere folgt den allgemeinen Gesetzen der Transsudation, die letztere morphologischen Gesetzen, deren Erörterung nicht hierher gehört. Die früher vielfach erörterte Frage, ob zur Bildung der Eiterkörperchen das Albumin oder das Fi-

brin des Blutplasmas verwendet werde, hat bei den gegenwärtigen Anschauungen über die Albuminate ihre Bedeutung verloren. *G.-B.*

Eiterkörperchen s. unter Eiter.

Eiterstoff, syn. Pyin.

Eiweiss, Albumin s. unter Blutbilder Bd. II, 2, S. 126.

Eiweiss, Eierweiss, Albumen. Das Weisse der Vogeleier ist keineswegs eine einfache Auflösung von Albumin in Wasser. Bei der mikroskopischen Untersuchung desselben findet man ausser den Chalazen und amorphen Zellenhäuten hier und da in drei Spitzen auslaufende Körperchen oder Aggregate höchst feiner Nadeln (aus Fett bestehend). Jene Zellhäute bedingen hauptsächlich die gallertige Beschaffenheit des Albumens. Wird Hühnereiweiss mit Wasser zerrieben und das innige Gemisch mit Wasser stark verdünnt, so scheiden sich die Chalazen und Eiweissmembranen als ein flockiges Sediment ab.

Ausser Albumin wurden von Lehmann im Eiweiss eine geringe Menge Fett, Traubenzucker (zuerst im unbebrüteten Hühnerei von Winkler als Milchzucker angegeben), Extractivstoffe und Salze nachgewiesen. Lehmann fand übrigens Traubenzucker auch im Dotter der Hühnereier. Ebenso wies er freie Gase im Hühnereiweiss nach, und Nicklés will darin eine Spur Fluor gefunden haben. Von der Gegenwart kohlensaurer Salze im frischen Hühnereiweiss überzeugte sich Lehmann ebenfalls. Die Quantität derselben ist variabel und vielleicht abhängig von der Zeit, welche die Eier der Luft ausgesetzt waren. Der Wassergehalt des Albumens schwankt zwischen 82 bis 88 Proc.; die Menge des grösstentheils an Natron gebundenen Albumins beträgt ungefähr 12,5 Proc. des frischen Hühnereiweisses, der Gehalt an Extractivstoffen 3,14 für 100 Thle. des festen Rückstandes, den Gehalt an anorganischen Salzen fand Lehmann 0,64 bis 0,68, Poleck zu 0,65. Der getrocknete Albumenrückstand enthielt, nach Lehmann, 3,042 Proc. schmelzbarer Asche. Im getrockneten Hühnereiweiss fand Lehmann im Mittel mehrerer Bestimmungen 0,5 Proc. gährungsfähigen Zucker. G. Meissner dagegen will im trockenen Rückstande des Hühnereiweisses 8 Proc. Traubenzucker gefunden haben. Unter den Mineralbestandtheilen des Albumens sind die löslichen Salze und die Chlorverbindungen überwiegend, während bei der Dotterasche das umgekehrte Verhältniss stattfindet. In 100 Thln. Asche von Hühnereiweiss fand Poleck: Chlorkalium 25,67, Chlornatrium 8,57, Kali 5,43, Natron 12,49, Kalk 6,25, Magnesia 7,03, Eisenoxyd 2,09, Phosphorsäure 15,28, Schwefelsäure 0,84, Kohlensäure 9,01, Kieselerde 7,05. *G.-B.*

Eiweisskörper, Eiweissstoffe, Eiweissartige Körper oder Stoffe, syn. Blutbilder.

Ekebergit, eine Varietät des Wernerit.

Ekgonin, Ecgonin (von ἔκγονος, Sprössling) nennt Wöhler[1])

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 372.

eine Base, $C_{18}H_{16}NO_6$ nach Lossen, welche durch Spaltung des Cocain[1]) beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht:

$$\underbrace{C_{32}H_{20}NO_8}_{\text{Cocain}} + 2\,HO = \underbrace{C_{18}H_{16}NO_6}_{\text{Ekgonin}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}}.$$

Diese Base bildet sich beim Erhitzen des Cocains mit Salzsäure, am besten in einem zugeschmolzenen Glasrohre bei 100° C. Das Ekgonin ist in Wasser löslich, das Doppelsalz mit Platinchlorid krystallisirt aus der Lösung in orangegelben Prismen. *Fe.*

Eklogit, Smaragditfels, Omphazitfels, eine krystallinisch-körnige gemengte Gebirgsart, welche wesentlich aus rothem Granat und grünem Smaragdit besteht, zuweilen auch Disthen und weissen Glimmer enthält. *K.*

Elaën, ein nicht genau untersuchter Kohlenwasserstoff, C_nH_n, vielleicht mit Caprylen (Bd. II, 2, S. 770) identisch; er bildet sich neben anderen Kohlenwasserstoffen bei der trockenen Destillation von Hydroleïnsäure und Metoleïnsäure, und wird aus dem Gemenge durch Rectification für sich, Schütteln mit Kalilauge und fractionirte Destillation gewonnen, indem das flüchtige Oleën zuerst abdestillirt.

Das Elaën ist ein farbloses durchdringend riechendes Oel, unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol oder Aether, es siedet bei 110° C.; das specif. Gewicht des Dampfes ist 4,49; $C_{20}H_{20}$ entspricht bei einer Verdichtung auf 4 Vol. einem specif. Gewicht = 4,8. Dieser Kohlenwasserstoff brennt mit leuchtender Flamme, wird durch Schwefelsäure nicht verändert, Chlor giebt damit unter Entwickelung von Salzsäure eine schwere ölige angenehm riechende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung nahezu der Formel $C_{20}H_{18}Cl_2$ (oder $C_{20}H_{20}Cl_2$) entspricht. *Fe.*

Eläolith, Fettstein, wurde eine Varietät des Nephelin genannt, welche wachs- oder fettartigen Glanz hat, geringe Durchscheinheit besitzt und grau bis unrein blau, grün, roth oder braun gefärbt ist. In Krystallisation und Zusammensetzung nicht wesentlich vom Nephelin unterscheidbar, schmilzt der Eläolith leichter als der Nephelin zu einem blasigen Glase. *K.*

Elaëometer, Oelmesser[2]), hat man die Aräometer genannt, die zur Ermittelung des specifischen Gewichts von fettem Oel verwendet werden sollen, namentlich um Beimischungen z. B. beim Baumöl, Leinöl u. dergl. zu erkennen; es ist hier zum Theil auch auf die verschiedenartige Ausdehnung der verschiedenen Oele bei gleicher Erwärmung Rücksicht genommen. Die mit solchen Oelmessern erhaltenen Resultate sind zu wenig genau, um eine Beschreibung solcher Instrumente zu rechtfertigen. *Fe.*

Elaëopten, der flüssigere Theil von ätherischem Oel (siehe Bd. V, S. 640).

---

[1]) Die Cocablätter enthalten neben Cocain noch eine flüssige flüchtige Base, Hygrin (s. a. o. a. O.). — [2]) Journ. de pharm. 1842; Novembre, p. 397; Janv. 1844, p. 67; Buchn. Repert. Bd. LXXXI, S. 109; Bd. XC, S. 232.

Elaëosacchara, Oelzucker nennt man fein zerriebene Gemenge von Zuckerpulver mit ätherischem Oel, z. B. Anisöl, Citronöl u. s. w. *Elaeosaccharum anisi*, *E. citri* u. a. m. Gewöhnlich nimmt man 3 Tropfen Oel auf 1 Drachme Zuckerpulver. Man kann den Oelzucker von Citronen-, Pomeranzenschalen u. s. w. auch durch Abreiben der Früchte selbst an dem Zucker darstellen, oder die aromatische Substanz selbst mit dem Zucker mischen, wie bei der Vanille. *Fe.*

Elaërin nennt Chevreul den leichter schmelzbaren Bestandtheil des in der Schafwolle (neben Stearerin, s. Bd. VIII, S. 196) enthaltenen Fettes; es soll sich schwierig verseifen, und dann Elaërinsäure geben. Das Fett und die Fettsäure sind nicht genau genug untersucht, um sie als eigenthümlich bezeichnen zu können. *Fe.*

Elaïdin. Das Glycerid der Elaïdinsäure, bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf reines Oleïn der nicht trocknenden Oele [1]); es bildet sich nicht aus Palmitin oder Stearin (s. bei Elaïdinsäure). Poutet [2]) fand zuerst, dass eine kaltbereitete Lösung von Quecksilber in Salpetersäure die Eigenschaft hat, das Oleïn erstarren zu machen; Boudet [3]) zeigte, dass die in der Lösung enthaltene salpetrige Säure diese Wirkung hervorbringe, ohne sich dabei mit dem Oleïn zu verbinden. Analog der Bildung der Elaïdinsäure muss das Elaïdin mit dem Oleïn isomer sein; nach den von Meyer [4]) erhaltenen Zahlen wäre das Elaïdin Trielaïdin, $C_{114} H_{104} O_{12}$ ($C_6 H_8 O_6 + 3 C_{36} H_{34} O_4 - 6 HO$); Meyer giebt aber an, dass das Elaïdin nicht ganz rein war, daher muss die Zusammensetzung als noch unbestimmt betrachtet werden. Zur Darstellung von Elaïdin wird reines Olivenöl oder Mandelöl, welches durch Erkältung oder Behandlung mit Alkohol möglichst von Stearin und Palmitin befreit ist, mit salpetriger Säure behandelt; zu dem Ende nimmt man eine kalt bereitete Lösung von 12 Thln. Quecksilber in 15 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht (38° B.), und mischt diese, sobald das Metall gelöst ist, mit etwa 300 Thln. Oel; nach einer oder mehreren Stunden ist die Masse erhärtet. Oder man leitet die aus Stärkmehl und Salpetersäure erhaltene salpetrige Säure einige Minuten, aber nicht zu lange, in das Oel, oder man setzt dem Oel einige Procent von rauchender Salpetersäure zu (durch Destillation von 1 Thl. salpetersaurem Blei und Auffangen des Destillats in 1 Thl. Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht dargestellt). Die Masse wird nach mehreren Stunden fest, sie wird dann zwischen Papier gepresst, der Rückstand in Aether gelöst, und nach dem Filtriren auf 0° erkältet, worauf das ausgeschiedene Elaïdin mit kaltem Aether abgewaschen wird. Oder man erhitzt das rohe Elaïdin mit Alkohol von 0,83 specif. Gewicht, lässt erkalten und presst aus.

Das Elaïdin, aus Aether abgeschieden, ist eine weisse krystallinische Masse, es ist unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, aber sehr leicht in Aether löslich; es schmilzt bei 32° C. nach Meyer, 36° C. nach

---

[1]) Pelouze und Boudet glaubten im Cocosnussöl Elaidin zu finden, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 44, welche Annahme sich nicht als richtig erwiesen hat. — [2]) Instruction pour recon. la falsif de l'huile d'olive. Marseille. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. L, p. 391; Annal. d. Pharm. Bd. IV, S. 1. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 178. Gefunden wurden (nach C = 6) 77,3 Kohlenstoff und 12,0 Wasserstoff. Nach oben angegebener Formel berechnet sich 77,4 Kohlenstoff und 11,7 Wasserstoff.

Boudet, nach Duffy bei 38° C., erstarrt aber erst bei 28° C.; es wird bei der trockenen Destillation zersetzt, und bildet Acroleïn und Elaïdinsäure und Kohlenwasserstoff. Durch überschüssige salpetrige Säure wird das Elaïdin auch leicht weiter zersetzt unter Bildung gefärbter Producte. Wird 1 Vol. Elaïdin mit 2 Vol. Alkohol und 4 Vol. wässerigem Ammoniak unter öfterem Umschütteln längere Zeit in Berührung gelassen, so bildet sich ein Elaïdinsäure-Amid, $C_{36}H_{33}O_2 . NH_2$; welches aus Alkohollösung in farblosen glänzenden Krystallen erhalten wird, bei 92° bis 94° C. schmilzt, und bei 91° C. erstarrt (Rowney [1]). Durch Verseifen wird Elaïdin zersetzt wie die Glyceride überhaupt. Das *Ungentum oxygenatum* und *U. citrinum* der Pharmakopöen aus Schweinschmalz und Salpetersäure dargestellt, enthält unreines Elaïdin. *Fe.*

Elaïdinsäure. Eine der Oelsäure isomere Fettsäure, Bestandtheil des Elaïdins. Formel: $C_{36}H_{34}O_4 = HO . C_{36}H_{33}O_3$. Die Säure ward zuerst von Boudet entdeckt und dann von Meyer untersucht; Letzterer gab ihr als zweibasische Säure die Formel $2\,HO . C_{72}H_{66}O_5$ [2]). Gottlieb [3]) stellte zuerst die ganz reine Oelsäure dar, und zeigte, dass die Elaïdinsäure mit dieser isomer sei. Die Elaïdinsäure kann durch Verseifung von Elaïdin (mit 2 Thln. Wasser und 4 Thln. Natronhydrat) oder direct durch Umwandlung der Oleïnsäure erhalten werden. Man leitet die salpetrige Säure in reine Oelsäure, indem man ähnlich wie bei Darstellung von Elaïdin verfährt, unter Vermeidung der Anwendung überschüssiger Säure; man lässt die Masse erstarren, kocht sie wiederholt mit Wasser aus zur Entfernung von Salpetersäure, und löst sie dann in etwa dem gleichen Gewicht kochenden Alkohol, worauf beim Erkalten die Elaïdinsäure krystallisirt. Bei Anwendung gewöhnlicher Oelsäure bildet sich neben der Elaïdinsäure fast immer eine sehr geringe Menge eines röthlichen fremden Körpers, der in der Mutterlauge zurückbleibt und in Alkalien mit rother Farbe löslich ist. Nach Gottlieb entsteht dieser Körper nicht bei ganz reiner Oelsäure, und seine Bildung steht daher, wie es scheint, in keinem Zusammenhang mit der Umwandlung der Oelsäure in Elaïdinsäure. Die Erscheinung, dass eine so geringe Menge salpetrige Säure die Oelsäure in die ihr ganz isomere Elaïdinsäure umwandeln kann, ist noch nicht erklärt.

Boudet und Pelouze so wie Gottlieb hatten bemerkt, dass sich eine Spur Ammoniak und etwas Salpetersäure neben Elaïdinsäure bildet, und dass beim Erwärmen die durch Einwirkung von salpetriger Säure erstarrte Fettsäure etwas Stickstoffgas entwickele. Nach Gottlieb enthält die rohe Elaïdinsäure auch einen weder mit Säuren noch mit Basen verbindbaren ölartigen Körper, von eigenthümlichem Geruch, unlöslich in Wasser. Die Menge dieser neben der Elaïdinsäure entstehenden Producte ist aber zu gering, um ihre Bildung quantitativ in Zusammenhang mit der der Elaïdinsäure bringen zu können, besonders da die Oelsäure meistens auch fremde Körper enthielt.

---

[1]) Chem. Gaz. 1855, p. 361; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 159.

[2]) Meyer's Analysen geben nach C = 6 umgerechnet in 100 Thln.: 76,5 Proc. Kohlenstoff und 12,2 Wasserstoff; die Formel $C_{36}H_{34}O_4$ verlangt 76,0 Kohlenstoff und 12,0 Wasserstoff. Aus dem Atomgewicht C = 6,115 berechnet sich ein zu hoher Gehalt an Kohlenstoff, und daher die alte unrichtige Formel. Laurent (Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXV, p. 140 et 294.) hatte die Formel $HO . C_{35}H_{33}O_3$ angenommen. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 52.

Danach zeigt sich bei der Ueberführung der Oelsäure in Elaïdinsäure durch salpetrige Säure eine ähnliche Erscheinung wie bei der Gährung durch eine sehr geringe Masse des Ferments.

Die Elaïdinsäure scheidet sich aus heissen Lösungen in perlmutterglänzenden tafelförmigen der Benzoësäure ähnlichen Krystallen ab; sie löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether, die Auflösungen reagiren sauer; die Säure löst sich in flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt bei 44⁰ bis 45⁰ C. und erstarrt zu kleinen glänzenden Schuppen. Die Elaïdinsäure wird durch überschüssige salpetrige Säure in einen zähflüssigen ungefärbten Körper zersetzt, der in Wasser untersinkt, und nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Oelsäure in Berührung gebracht, dieses nach einiger Zeit in Elaïdinsäure umwandelt. Längere Zeit auf 65⁰ C. erhitzt, absorbirt sie Sauerstoff, wird dabei dickflüssig, und durch salpetrige Säure nicht mehr fest; sie riecht dann unangenehm ranzig; die empirische Zusammensetzung der veränderten Säure entspricht der Formel $C_{36} H_{33} O_8$. Bei der trockenen Destillation geht die Elaïdinsäure grösstentheils unzersetzt über; ein Theil zerfällt unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, giebt sie wie die Oelsäure Wasserstoffgas, essigsaures und palmitinsaures (olidinsaures von Meyer genannt) Salz.

Fe.

Elaïdinsaure Salze. Die elaïdinsauren Salze $RO . C_{36} H_{33} O_3$ haben die wesentlichen Eigenschaften der fettsauren Salze; die Elaïdinsäure zersetzt die kohlensauren Alkalien in wässeriger Lösung, und bildet mit diesen Basen lösliche Salze, deren concentrirte Lösungen einen dicken Seifenleim bilden; überschüssiges Wasser scheidet schwerlösliches saures Salz ab. Die elaïdinsauren Alkalien sind in Alkohol löslich, und können daraus krystallisirt erhalten werden. Die übrigen Basen bilden mit Elaïdinsäure in Wasser unlösliche Salze.

Elaïdinsaures Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . C_{36} H_{33} O_3$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Elaïdinsäure erhalten, der Aether scheidet sich ab; er wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol oder wenig kohlensaurem Natron (zum Lösen der freien Elaïdinsäure), zuletzt mit reinem Wasser abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Oder man erhitzt 1 Thl. Schwefelsäure mit 4 Thln. Alkohol und 2 Thln. Elaïdinsäure unter Cohobiren des Uebergegangenen, man mischt den abgeschiedenen Aether wie angegeben.

Der Elaïdinsäure-Aether ist eine farblose, in der Kälte geruchlose ölige Flüssigkeit von 0,868 specif. Gewicht bei 18⁰ C.; er ist in Wasser unlöslich, er löst sich auch nur wenig in gewöhnlichem Alkohol, ist aber in Aether und absolutem Alkohol leicht löslich; er lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren (Meyer[1]).

Elaïdinsaures Ammoniumoxyd krystallisirt in Schuppen, ist in Aether wenig löslich.

Elaïdinsaurer Baryt, $BaO . C_{36} H_{33} O_3$, ist ein weisser voluminöser Niederschlag, der sich, wenn feucht, ein wenig in Wasser, Alkohol oder Aether löst, getrocknet aber ganz unlöslich darin ist.

---

[1]) Nach Laurent, der aber wohl nicht reine Elaïdinsäure hatte, soll er bei etwa 310⁰ C. unzersetzt destilliren.

Elaïdinsaures Bleioxyd, $PbO . C_{36}H_{33}O_3$, durch Fällen des Natronsalzes dargestellt, ist ein weisser voluminöser Niederschlag.

Elaïdinsaures Kali krystallisirt in kleinen Blättchen.

Elaïdinsaures Methyloxyd, $C_2H_3O . C_{36}H_{33}O_3$, wird wie die Aethylverbindung dargestellt; es ist eine ölige Flüssigkeit von 0,872 specif. Gewicht bei 18° C.

Elaïdinsaures Natron, $NaO . C_{36}H_{33}O_3$, wird durch Kochen der Säure mit wässerigem kohlensauren Natron, Auspressen des Seifenleims, und Lösen des Rückstandes in heissem Alkohol dargestellt; das Salz krystallisirt beim Erkalten in grossen glänzenden Blättchen; es löst sich in Aether, leichter in Weingeist; aus seiner heissen wässerigen Lösung scheidet sich beim Erkalten ein saures Salz in kleinen säulenförmigen Krystallen ab.

Elaïdinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{36}H_{33}O_3$. Durch Fällen der alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit Silbernitrat; der weisse voluminöse Niederschlag ist trocken kaum, feucht etwas mehr in Wasser, Alkohol und Aether löslich; er löst sich beim Erwärmen leicht in Ammoniak, beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Salzes in Krystallen ab. *Fe.*

Elaïdsäure, syn. Ricinölsäure.

Elaïn, Oleïn, Oelfett. Das Glycerid der Oelsäure ist bis jetzt aus den natürlichen Fetten und Oelen noch nicht im reinen Zustande abgeschieden (s. 1. Aufl. Bd. VI, S. 671); Berthelot[1]) hat dieses Glycerid künstlich durch Erhitzen von Oelsäure und Glycerin dargestellt (nach der unter Stearin, Butyrin, Bromhydrin u. s. w. angegebenen Weise), und hat auch hier gefunden, dass drei solcher Glyceride sich bilden können.

Monoleïn, $C_{42}H_{40}O_8$ ($C_6H_8O_6 + C_{36}H_{34}O_4 - 2HO$), ist ein flüssiges bei 15° C. erstarrendes Oel von 0,947 specif. Gewicht.

Dioleïn, $C_{78}H_{72}O_{10}$ ($C_6H_8O_6 + 2C_{36}H_{34}O_4 - 4HO$); es ist flüssig, von 0,921 specif. Gewicht bei 21° C.; fängt bei 15° C. an zu erstarren.

Trioleïn, $C_{114}H_{104}O_{12}$ ($C_6H_8O_6 + 3C_{36}H_{34}O_4 - 6HO$), ist ein neutrales Oel, noch unter 10° C. flüssig, wahrscheinlich identisch mit dem natürlich vorkommenden Oleïn. *Fe.*

Elaïnphosphorsäure, syn. Oleophosphorsäure (1. Aufl. Bd. V, S. 672).

Elaïnsäure, syn. Oelsäure oder Oleïnsäure (1. Aufl. Bd. V, S. 649).

Elaïnschwefelsäure, syn. Oelschwefelsäure oder Oleïnschwefelsäure (1. Aufl. Bd. V, S. 672).

Elaïodinsäure, *Acide elaiodique* syn. mit Ricinolsäure (1. Aufl. Bd. VI, S. 863).

---

[1]) Compt. rend. T. XXXVII, p. 398; T. XXXVIII, p. 668; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 243; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 308; Bd. XCII, S. 302.

Elaïometer nennt Berjot[1]) einen Verdrängungsapparat, in welchem er zerstossenen Oelsamen mit Schwefelkohlenstoff auszieht, um nach Verdampfen des letzteren durch Wägen des Oels den Gehalt der Samen daran zu bestimmen.

Elaldehyd. Isomere Modification des Aldehyds (s. Bd. I, S. 416). Ein ähnlicher Körper bildet sich aus dem Aldehyd bei Einwirkung von schwefliger Säure[2]) oder von Jodäthyl[3]).

Elaon, syn. Oleon.

Elasmose, syn. Blättertellur (s. Bd. II, 2, S. 5).

Elasticität nennt man die Eigenschaft vieler Körper, ihre frühere Gestalt und ihr früheres Volumen wieder anzunehmen, sobald die äusseren Kräfte, welche diese Gestalt oder dieses Volumen geändert haben, aufhören zu wirken. Wird ein Körper allseitig einem Drucke ausgesetzt, so vermindert sich sein Volumen; nimmt er nach Aufhören dieses Druckes sein früheres Volumen wieder ein, so ist er für diesen Druck vollkommen elastisch; nimmt er sein früheres Volumen nur theilweise wieder ein, so ist er unvollkommen elastisch. Wird ein Cylinder aus einem festen Körper um seine Achse gedreht, indem man das eine Ende festhält, so tritt eine Aenderung in der Lage der einzelnen Querschnitte des Cylinders ein, die äussere Form des Cylinders kann dieselbe bleiben, aber die geraden Mantellinien des Cylinders sind durch die Drehung, Torsion, Schraubenlinien geworden. Treten nach Aufhören der Einwirkung der drehenden Kraft die einzelnen Querschnitte wieder in ihre frühere Lage zurück, werden die Schraubenlinien wieder gerade Mantellinien, so ist der Körper elastisch. Auch die Gase nennt man elastisch; bei ihnen ist aber das Verhalten ein anderes. Die einzelnen Gastheile suchen sich von einander zu entfernen, und werden daran nur gehindert, wenn feste oder tropfbare flüssige Körper diese Entfernung von einander verhindern. Die Gase üben deshalb einen Druck auf ihre Umgebung aus, auf die Wände des sie enthaltenden Gefässes oder auf die Oberfläche der sie absperrenden Flüssigkeit. Gase können durch Verminderung des ihnen dargebotenen Raumes in ein kleineres Volumen gebracht werden, üben aber dann einen grösseren Druck auf die Wände dieses Raumes aus.

Elasticität der Gase. Wie man den Druck der Atmosphäre messen kann, ist in dem Artikel Barometer angegeben. Will man diesen Druck für irgend eine Fläche kennen, so ist dieser gleich dem Gewichte einer Quecksilbersäule, welche diese Fläche zur Grundfläche und den Barometerstand zur Höhe hat. Ist z. B. der Barometerstand auf 0^0 C. des Quecksilbers reducirt 760 Millimeter, so ist der Druck auf ein Quadratmeter gleich dem Druck von $0{,}760 \times 1000 \times 13{,}596$ oder von 10333 Kilogramm schwerer Masse, oder auf 1 Quadratcentimeter $=$ 1,0333 Kilogramm.

Um den Druck einer Luftmenge in einem verschlossenen Raume zu messen, bringt man das offene Ende des Barometers mit diesem

---

[1]) Repert. Chim. appliq. T. II, p. 160; Jahresber. v. Kopp 1860, S. 678.
[2]) Geuther u. Cartmell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 18.
[3]) Lieben, Ber. d. Wien. Akad. Bd. XLI, S. 649; Annal. d. Chem. u. Pharm. Supplem. Bd. I, S. 114.

Raume in Verbindung, wie das bei der Luftpumpe geschieht. Ist das Gas durch eine Flüssigkeit abgesperrt, so hat man nur den Unterschied in den Höhen der Oberflächen dieser Flüssigkeit in dem Gasbehälter und ausserhalb zu beobachten. Diese Höhendifferenz h hat man auf Quecksilber zu reduciren, was durch Multiplication mit $\frac{d}{13,596}$ (d ist das specifische Gewicht der Absperrflüssigkeit, 13,596 das des Quecksilbers) geschieht, worauf man das Product zu dem Barometerstande addirt oder von diesem abzieht, je nachdem die Flüssigkeit im Gasbehälter tiefer oder höher steht als ausserhalb. Für Quecksilber als Absperrungsflüssigkeit ist obiger Factor 1, für Wasser gleich $\frac{1}{13,596} =$ 0,073551.

Ueber die Abhängigkeit des Volumens der Gase von dem Drucke, unter dem sie stehen, s. d. Art. Mariotte'sches Gesetz Bd. V, S. 137.

Die Elasticität der Flüssigkeiten. Flüssigkeiten können durch äusseren Druck verdichtet werden; sie dehnen sich nach Aufhören des Druckes wieder aus. Bei allen Flüssigkeiten ist die Aenderung des Volumens durch zusammendrückende Kräfte sehr klein, und lange Zeit hat man sie für unzusammendrückbar und also auch für unelastisch gehalten. Diese Ansicht stützte sich auf die Versuche von Lord Baco und die der Florentiner Akademie im 17ten Jahrhundert, bei welchen Flüssigkeiten in verschlossenen Metallgefässen durch Hämmern zusammengedrückt werden sollten; die Gefässe bekamen Risse und die Flüssigkeit schwitzte aus.

Erst der englische Physiker John Canton schlug im Jahre 1761 den rechten Weg ein, indem er Flüssigkeiten in offenen, thermometerartigen Gefässen unter die Glocke einer Compressionspumpe brachte, und durch Einpumpen von Luft unter einen grossen Druck versetzte. Hierbei war der Druck auf die Flüssigkeit nicht nur ein anhaltender, sondern es war auch das Gefäss, welches die Flüssigkeit enthielt, von aussen und innen demselben Drucke ausgesetzt, so dass er durch einseitigen Druck weder ausgedehnt noch zusammengedrückt wurde. Diese Versuche zeigten die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten. Spätere Versuche von Perkins [1] und von Oersted [2] brachten diese Thatsache zu allgemeiner Anerkennung und maassen zugleich die Grösse der Zusammendrückung. Mit ähnlichen Apparaten wie Oersted, die nur für grösseren Druck eingerichtet waren, arbeiteten Colladon und Sturm [3], deren Resultate lange Zeit als die genauesten betrachtet wurden. Später sind Versuche von G. Aimé an der Küste von Algier angestellt worden, welcher die zu comprimirenden Flüssigkeiten in Glasgefässe brachte, die den sogenannten Ausflussthermometern ähnlich waren und die an Seilen von gemessenen Längen ins Meer versenkt wurden und so Drücken bis zu 200 Atmosphären ausgesetzt wurden [4].

Regnault [5] hat diese Untersuchungen wieder aufgenommen und dabei die Zusammendrückbarkeit des Gefässes, welches die Flüssigkeit

---

[1]) Gilbert, Annal. Bd. LXXII, S. 173 und Pogg. Annal. Bd. IX, S. 547. — [2]) Annal. de chim. et de phys. T. XXII, p. 190. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XII, S. 39 u. 161. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VIII, p. 257 und Pogg. Annal. Ergänzungsband II, S. 228. — [5]) Mém. de l'Acad. des sciences de l'Institut de France. T. XXI, p. 429.

enthält und die der Flüssigkeit selbst zugleich bestimmt, während die früheren Beobachter die erste aus anderen Beobachtungen genommen haben, welche sich theils nicht auf dasselbe Material bezogen, theils nach nicht richtigen Principien berechnet waren. Er brachte das Gefäss, in welchem die zu untersuchende Flüssigkeit sich befand, das Piëzometer, in ein allseitig verschlossenes Gefäss mit Wasser, dem Compressionsgefässe, welches selbst wieder in einem grösseren Gefässe mit Wasser stand, um die Temperatur möglichst constant zu erhalten. Der Stiel des Piëzometers ragte über dem Compressionsgefässe hervor; an diesem waren zwei Hähne in dem Deckel angebracht, R und R'. Der Hahn R communicirte mit einer Bleiröhre, welche einerseits mit einem grossen Luftbehälter in Verbindung stand, in welchem die Luft comprimirt werden konnte, andererseits durch eine Theilung der Röhre mit einem kleinen Röhrenstücke, das zwei Hähne, R'' und R''', trug, von welchen der letzte die Verbindung mit der getheilten Röhre des Piëzometers herstellte, der andere R'' aber ins Freie ging. Ebenso vermittelte der Hahn R' auf dem Deckel des Compressionsgefässes die Verbindung zwischen diesem und der Atmosphäre. Nun wurde in folgender Weise verfahren.

Erste Periode. Der Luftbehälter enthält Luft von bestimmter Pressung, welche mit Hülfe eines an ihm befindlichen oben offenen Quecksilbermanometers gemessen wird. Die beiden Hähne R und R''' sind geschlossen, die Hähne R' und R'' geöffnet. Das Piëzometer ist innen und aussen dem Drucke der Atmosphäre ausgesetzt, man notirt den Stand der Flüssigkeit in ihm, welcher m Graden der Theilung entsprechen soll.

Zweite Periode. Man schliesst den Hahn R' und öffnet R. Das Piëzometer erleidet äusserlich den Druck P der Luft in dem Luftbehälter, innen den Druck p der Atmosphäre. Die Flüssigkeit steigt auf m', und $m' - m$ ist die Verminderung der Capacität des Piëzometers, welche dieses unter einem äusserlichen Ueberdruck $P - p$ erleidet.

Dritte Periode. Der Hahn R' bleibt geschlossen, R offen. Man schliesst R'' und öffnet R'''. Das Piëzometer steht äusserlich und innerlich unter dem Druck P; die Flüssigkeit in ihm sinkt auf m''; $m - m''$ ist die scheinbare Zusammendrückung der Flüssigkeit, wenn der Druck auf das Piëzometer von aussen und innen von p auf P steigt.

Vierte Periode. Man schliesst R und öffnet R'. Das Piëzometer ist innerlich dem Drucke P und äusserlich dem Drucke p ausgesetzt. Die Flüssigkeit in dem Piëzometer sinkt auf m'''. $m - m'''$ ist die Summe der Zusammendrückung der Flüssigkeit und der Ausdehnung des Gefässes, wenn dieses dem inneren Ueberdruck $P - p$ ausgesetzt wird.

Fünfte Periode. Man schliesst R''' und öffnet R''. Das Piëzometer ist wieder äusserlich und innerlich dem Drucke der Atmosphäre ausgesetzt. Die Flüssigkeit steigt wieder auf m, wenn die Temperatur sich nicht geändert hat und wenn das Gefäss keine bleibende Deformation erlitten hat. Dies Zurückkehren auf m fand immer bei den Versuchen so weit statt, dass die Differenz einer Temperaturänderung beigemessen werden konnte. Man nahm in diesem Falle für m das Mittel aus dem anfänglichen und dem endlichen Stande der Flüssigkeit.

Als Gefässe des Piëzometers wurden Kugeln von Kupfer und Messing genommen oder ein cylindrisches Gefäss aus Glas von 24 bis 24,6

Millimeter Durchmesser und 233 Millimeter Länge, wofür in der Rechnung ein Cylinder von 24,256 Millimeter äusserem Durchmesser und 208,7 Millimeter Höhe gesetzt wurde, welcher durch zwei Halbkugeln geschlossen ist. Die Dicke der Wände wurde aus dem Gewichte des Gefässes und dem specifischen Gewichte des Glases gleich 0,700 Millimeter bestimmt.

Mit denselben Apparaten und verschiedenen Piëzometern aus Glas hat Grassi[1]) diese Versuche fortgesetzt. Er hat die Berechnung der Ausdehnung des Gefässes etwas anders ausgeführt, als dies früher Regnault that, indem er nach Wertheim das Verhältniss der beiden Coëfficienten der Elasticität nahm, während bei Regnault's Formeln dieses Verhältniss so genommen ist, wie dies aus den theoretischen Betrachtungen von Poisson folgt. Diese Aenderung in der Berechnungsweise hat Grassi auch auf die Versuche von Regnault angewandt. Daraus haben sich die Zahlen der folgenden Tafel ergeben, in welcher die für Quecksilber berechnete Zahl aus Regnault's Beobachtungen sich ergiebt. Die Zusammendrückbarkeit ist dabei die Verminderung des Volumens 1 der Flüssigkeit, wenn der Druck auf diese um den Druck einer Atmosphäre erhöht wird.

Flüssigkeit	Temperatur	Zusammendrückbarkeit	Druck der Atmosphäre	Flüssigkeit	Temperatur	Zusammendrückbarkeit	Druck der Atmosphäre
Quecksilber .	0,0°	0,00000295	—	Chloroform	12,0	0,0000648	1,309
Wasser . . .	0,0	0,0000503	—	„	12,5	0,0000763	9,2
„	1,5	0,0000515	—	Chlorcalciumlösung:			
„	4,1	0,0000499	—	23,049 Proc. Salz	17,5	0,0000306	—
„	10,8	0,0000480	—	40,99 „ „	15,8	0,0000206	—
„	13,4	0,0000477	—	40,99 „ „	41,25	0,0000229	—
„	18,0	0,0000463	—	Chlornatriumlösung:			
„	—	0,0000460	—	24,004 Proc. Salz	18,1	0,0000257	—
„	25,0	0,0000456	—	24,004 „ „	39,6	0,0000263	—
„	34,5	0,0000453	—	15,323 „ „	18,5	0,0000321	—
„	43,0	0,0000442	—	Jodkaliumlösung:			
„	53,0	0,0000441	—	58,67 Proc. Salz	15,5	0,0000260	—
Aether . . .	0,0	0,000111	3,408	Salpetersaures Natron			
„	0,0	0,000131	7,820	27,254 Proc. Salz	18,1	0,0000295	—
„	14,0	0,000140	1,580	Kohlensaures Natron			
„	13,8	0,000153	8,362	17,185 Proc. Salz	16,6	0,0000297	—
Alkohol, absoluter . .				Meerwasser	17,5	0,0000437	—
	7,3	0,0000828	2,302	$SO_3 + 2HO$ . . .	13,6	0,0000242	—
„	7,3	0,0000853	9,450	$SO_3 + 3HO$ . . .	14,6	0,0000250	—
„	13,1	0,0000904	1,570	$SO_3 + 4HO$ . . .	16,5	0,0000271	—
„	13,1	0,0000991	8,970	$SO_3 + 5HO$ . . .	14,7	0,0000279	—
Holzgeist . .	13,5	0,0000913	7,000	$SO_3 + 6HO$ . . .	14,2	0,0000283	—
Chloroform .	8,5	0,0000625	1,267	$SO_3 + 10HO$ . . .	14,6	0,0000315	—

Die Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers folgt aus den älteren Formeln = 0,000003517. Die Zusammendrückbarkeit des luftfreien Wassers ist bei derselben Temperatur proportional dem Drucke; dasselbe gilt für die Salzauflösungen und die verdünnte Schwefelsäure.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXI, p. 437; Krönig's Journ. Bd. II, S. 129.

Beim Aether, Alkohol, Holzgeist, Chloroform nimmt die Zusammendrückbarkeit mit dem Drucke zu. Die in der Spalte Druck gegebenen Zahlen geben den Druck, aus welchem die Zusammendrückbarkeit berechnet ist. Bei den verschiedenen Salzauflösungen desselben Salzes ist die Zusammendrückbarkeit desto kleiner je mehr Salz sie enthalten. Die Zusammendrückbarkeit des Wassers nimmt mit Erhöhung der Temperatur ab, die des Aethers und des Alkohols dagegen zu; beim Wasser scheint ein Maximum der Zusammendrückbarkeit zwischen 0° und 4,1° C. zu liegen.

Die folgende Tafel enthält die Beobachtungsresultate von Colladon und Sturm und die von Aimé, welche, wie man sieht, mit Ausnahme des Quecksilbers, mit welchem das Gefäss beinahe dieselbe Zusammendrückbarkeit hat, mit den obigen nahe übereinstimmen; nur darin ist eine wesentliche Differenz, dass, nach Colladon und Sturm, die Zusammendrückbarkeit des Alkohols und des Aethers bei wachsendem Drucke abnimmt.

Flüssigkeit	Unter Drücken von	Zusammen-drückbarkeit	Beobachter
Quecksilber bei 0° C.	1 Atm. bis 24 Atm.	0,00000503	C. u. S.
„ „ 12,6° C.	— —	0,0000040	Aimé
Wasser bei 0° C., luftfrei	1 „ „ 24 „	0,0000513	C. u. S.
„ lufthaltig	2 „ „ 6 „	0,0000505	„ „
„ süsses bei 12,6° C.	— —	0,0000502	Aimé
Meerwasser bei 12,6° C.	— —	0,0000413	„
Wasser mit Ammoniak gesättigt bei 10° C.	1 „ „ 4 „	0,0000380	C. u. S.
„ „ „ „	4 „ „ 16 „	0,0000350	„ „
Essigsäure bei 0° C.	4 „ „ 16 „	0,0000422	„ „
„ von 0,6° B. bei 12,6° C.	— —	0,0000512	Aimé
Salpetersäure, specif. Gew. 1,403 bei 0° C.	1 „ „ 32 „	0,0000322	C. u. S.
Schwefelsäure, concentrirt bei 0° C.	1 „ „ 16 „	0,0000320	„ „
„ „ „ 12,6° C.	— —	0,0000332	Aimé
Oxalsäure bei 11° C. gesättigt	— —	0,0000479	„
Salzsäure von 23° B. bei 12,6° C.	— —	0,0000432	„
Ammoniak bei 12,6° C.	— —	0,0000376	„
Schwefelsaures Natron 13,8° B.	— —	0,0000444	„
Alkohol (specif. Gewicht?) bei 11,6° C.	1 „ „ 8 „	0,0000962	C. u. S.
„ „ „ „ 11,6° C.	8 „ „ 16 „	0,0000935	„ „
„ „ „ „ 11,6° C.	16 „ „ 24 „	0,0000890	„ „
„ von 32° B. bei 12,6° C.	— —	0,0000682	Aimé
„ von 40° B. bei 12,6° C.	— —	0,0000996	„
Schwefeläther bei 0° C.	1 „ „ 12 „	0,0001330	C. u. S.
„ „ 0° C.	12 „ „ 24 „	0,0001220	„ „
„ „ 11,4° C.	1 „ „ 12 „	0,0001500	„ „
„ „ 11,4° C.	12 „ „ 24 „	0,0001410	„ „
Salpeteräther bei 0° C.	1 „ „ 24 „	0,0000715	„ „
Chlorwasserstoffäther bei 11,2° C.	1 „ „ 12 „	0,0000859	„ „
„ „ 11,2° C.	6 „ „ 12 „	0,0000823	„ „
Essigäther bei 0° C.	1 „ „ 8 „	0,0000793	„ „
„ „ 0° C.	8 „ „ 16 „	0,0000713	„ „
Terpentinöl bei 0° C.	1 „ „ 4 „	0,0000884	„ „
„ „ 0° C.	4 „ „ 16 „	0,0000730	„ „
„ , nicht rein, bei 12,6° C.	— —	0,0000657	Aimé
Naphta bei 12,6° C.	— —	0,0000756	„

Colladon und Sturm haben die cubische Ausdehnung gleich der dreifachen der Längenausdehnung gesetzt; Aimé hat hierfür nach Poisson's Theorie nur die Hälfte der obigen genommen. Hiernach sind die Zahlen von Colladon und Sturm um 0,0000017 zu gross, was besonders beim Quecksilber von Einfluss. Für die Berechnungsweise von Grassi macht dies noch mehr aus.

Elasticität bei starren Körpern. Bei starren Körpern sind die Elasticitätserscheinungen ungleich mannigfaltiger und verwickelter als bei flüssigen oder gasigen. Starre Körper können nicht nur wie diese zusammengedrückt werden, sie können auch ausgedehnt werden durch spannende Kräfte, es können Spannungen und Pressungen zugleich vorkommen wie dies bei der Biegung eines Körpers der Fall ist; es können Verdrehungen, Torsionen eintreten, bei welchen die Dichte des Körpers nirgends geändert wird, aber gleichwohl die Theile des Körpers in andere gegenseitige Lagen gebracht werden, als sie ohne Einwirkung äusserer Kräfte sind, und diese Aenderung der Lage kann endlich neben Verdichtung und Ausdehnung auftreten. Bei allen diesen Aenderungen in der gegenseitigen Lage der einzelnen Theile der Körper zeigt sich bei allen starren Körpern bis zu einem gewissen Grade ein Bestreben der Theile ihre frühere Lage wieder einzunehmen, sie sind alle elastisch. In der Sprache des gewöhnlichen Lebens bezeichnet man allerdings manche Körper, wie z. B. Blei, als unelastisch, im Sinne der Wissenschaft ist aber auch Blei ein elastischer Körper. Aber auch die am meisten elastischen Körper, welche also eine weit gehende Aenderung in der Lage ihrer Theile ertragen, ohne dass sie dadurch das Bestreben verlieren, diese Theile in ihre frühere Lage zurückzuführen, sind nur bis zu einem gewissen Grade elastisch. Grössere oder lange dauernde Verschiebungen der einzelnen Theile, bringen bleibende Aenderungen in der Lage der Theile hervor, die Körper nehmen die frühere Anordnung ihrer Theile nicht mehr vollständig an, zum Theil, wie bei den bildsamen und dehnbaren Körpern, tritt kaum eine Aenderung nach Aufhören der äusseren Ursache ein; so sind z. B. gezogene Drähte kaum etwas dicker, als das Ziehloch weit ist.

Die einfachste Art, die Elasticität eines Körpers in Anspruch zu nehmen, ist die, denselben bei prismatischer Gestalt seiner Länge nach einem Zuge oder einem Drucke auszusetzen. Der prismatische Stab wird sich verlängern oder verkürzen, und wenn die Zug- oder Druckkraft nicht zu gross ist, dieser proportional. Stellt sich die frühere Länge nach Wegnahme der Zug- oder Druckkraft wieder her, so ist der Stab bis zu dieser Kraft als vollkommen elastisch erfunden. Bei den von Gerstner angestellten sorgfältigen Versuchen mit eisernen Drähten fand dieser, dass ein Draht, welcher einem Zuge unterworfen wurde, welcher grösser war als die früher auf den Draht ausgeübten, stets eine nach Wegnahme der Zugkraft bleibende, übrigens sehr kleine Verlängerung hatte. Bis zu dieser Zugkraft zeigte sich darauf der Draht vollkommen elastisch. Nach seinen und nach späteren Untersuchungen ist dabei die Ausdehnung, welche die Längeneinheit des Drahtes erleidet, für kleinere Spannungen dieser proportional. Wächst die Spannung für jeden Quadratmillimeter des Querschnittes über 14 Kilogramm, so tritt bei dieser, bei anderen Eisensorten erst etwa bei 20 Kilogramm, ein schnelleres Wachsen der Ausdehnung ein, wobei zugleich die bleibende Ausdehnung eine viel stärkere wird. Von etwa 24 Kilogramm Spannung

an wird der Zuwachs der Ausdehnung, der bleibenden und der elastischen, wieder proportional mit dem Zuwachse der Spannung, aber in einem viel stärkeren Verhältnisse als anfänglich; bei weiter fortgesetzter Spannung reisst das Eisen, was bei etwa 40 Kilogramm für jeden Quadratmillimeter Querschnitt eintritt, bei verschiedenen Eisensorten verschieden.

Hiernach setzt man die Grenze der Elasticität des Eisens auf etwa 14 Kilogramm Spannung für 1 Quadratmillimeter Querschnitt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen andere Metalle.

Man nennt Elasticitätscoëfficient die Ausdehnung, welche auf die Länge 1 durch die Spannung 1 auf den Querschnitt 1 hervorgerufen wird, und nennt 1 dividirt durch diesen Elasticitätscoëfficienten den Elasticitätsmodul. Ist l die Länge eines prismatischen Stabes, und q sein Querschnitt; erleidet dieser Stab durch den nach seiner Länge wirkenden Zug P die Verlängerung l', welche innerhalb der Elasticitätsgrenze dieses Stabes liegt, so ist $\frac{P}{q}$ die auf den Querschnitt 1 wirkende Spannung und $\frac{l'}{l}$ die Ausdehnung, welche durch diese Spannung die Länge l erleidet, und $\frac{l'}{l} : \frac{P}{q} = \frac{l'q}{lP}$ der Elasticitätscoëfficient, dagegen $\frac{lP}{l'q}$ der Elasticitätsmodul dieses Stabes. Ist E der Elasticitätsmodul, so bringt die Spannung S auf den Querschnitt 1 die Ausdehnung $\alpha = \frac{S}{E}$ hervor, oder wenn ε der Elasticitätscoëfficient ist, $\alpha = S\varepsilon$. Ist l die Länge des Stabes, so ist $l\alpha$ die Verlängerung dieses Stabes unter der Spannung S, oder mit den obigen Bezeichnungen durch die Spannung $\frac{P}{q}$ und ist $l' = l\alpha = \varepsilon \frac{Pl}{q} = \frac{Pl}{qE}$.

Für die Zusammendrückung gilt dasselbe; ε und also auch E haben hier dieselben Werthe wie für die Spannung, nur die Elasticitätsgrenze wird hier vielleicht eine andere sein. Aus der Gleichung $E\alpha = S$ sieht man, dass der Elasticitätsmodul die Spannung ist, welche die Ausdehnung 1 geben würde, also den Stab auf seine doppelte Länge verlängern würde, wenn er bis dorthin dem Elasticitätsgesetz folgen und nicht lange vorher zerreissen würde.

Bei Seidefäden hat W. Weber[1]) beobachtet, dass sie im Momente der Belastung eine Ausdehnung erleiden, dass diese aber langsam wächst, immer weniger, wobei sich die Ausdehnung einer bestimmten von der Belastung abhängigen Grenze nähert. Nach Wegnahme der Belastung zieht sich der Faden ebenso erst schnell und dann immer langsamer zusammen, bis er erst nach langer Zeit seine ursprüngliche Länge wieder erreicht. Man nennt dies die elastische Nachwirkung. Ein gleiches Verhalten beobachtet man auch bei Metallen; bei Kupfer- und Messingstäben kann man die Ausdehnung und ebenso den Zurückgang acht Tage lang verfolgen. Bei Stahl scheint eine solche Nachwirkung nicht vorzukommen oder sie ist wenigstens äusserst gering.

Wird eine prismatische Stange eines elastischen Körpers einem

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXXIV, S. 247 und Bd. LIV, S. 1.

Zuge nach der Länge ausgesetzt, so erleidet sie in dieser Richtung eine Ausdehnung, zugleich aber wird der Querschnitt kleiner. Es wird also im Allgemeinen mit der Ausdehnung nach der Länge zugleich eine Volumsänderung verbunden sein, und zwar, wie die Erfahrung lehrt, eine Volumsvergrösserung. Diese wird für nicht zu grosse Kräfte ebenfalls der Spannung proportional sein, und bezeichnet man wie oben die Ausdehnung, welche die Länge 1 in der Richtung des Zuges erleidet, mit α, und die räumliche Ausdehnung, d. h. die Vergrösserung, welche hierbei die Volumseinheit erleidet, mit δ, so wird man die Spannung, welche dieses hervorruft, S gleich haben mit $\lambda\delta + 2\mu\alpha$, wo λ und 2μ zwei Elasticitätsconstanten von verschiedener Bedeutung sind. Dass man die eine mit 2μ bezeichnet, hat seinen Grund in später sich Ergebendem. Werden die drei Seiten eines Würfels, von denen jede gleich 1 ist, um α, β, γ verlängert, so ist der nun eingenommene Raum $(1 + \alpha)(1 + \beta) 1 + \gamma)$, wofür man, wenn α, β, γ sehr klein gegen 1 sind, setzen kann $1 + \alpha + \beta + \gamma$, und die räumliche Ausdehnung, welche jene Ausdehnungen der Seiten begleitet, ist daher $\delta = \alpha + \beta + \gamma$.

Für das oben betrachtete gespannte Prisma sind die linearen Ausdehnungen der Längeneinheit rechtwinklig auf den Zug einander gleich, also $\delta = \alpha + 2\beta$, wo noch überdies β negativ sein wird. Damit wird

$$S = (\lambda + 2\mu)\,\alpha + 2\lambda\beta.$$

Sehen wir nun, wie die beiden Elasticitätsconstanten λ und μ mit dem Elasticitätsmodul zusammenhängen. Die Gleichung $S = \lambda\delta + 2\mu\alpha$ giebt die Spannung, welche stattfindet in einem elastischen Körper, welcher in der Richtung dieser Spannung die lineare Ausdehnung α erlitten hat, und dabei zugleich die räumliche Ausdehnung δ.

Rechtwinklig auf die Richtung von S erleidet das oben betrachtete Prisma keine Spannung; die lineare Ausdehnung in dieser Richtung ist oben mit β bezeichnet, die räumliche δ ist an demselben Punkte unabhängig von der Richtung. Man hat daher nach derselben Formel $o = \lambda\delta + 2\mu\beta$ oder $o = \lambda\alpha + 2(\lambda + \mu)\beta$, woraus das Verhältniss der beiden Ausdehnungen $\frac{\beta}{\alpha} = -\frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$ (a) negativ, weil die seitliche Ausdehnung negativ sein wird, wenn α positiv.

Nun ist $S = E\alpha = (\lambda + 2\mu)\,\alpha + 2\lambda\beta$ oder $E = \lambda + 2\mu + 2\lambda\,\frac{\beta}{\alpha}$.

Setzt man hierin den oben erhaltenen Werth von $\frac{\beta}{\alpha}$, so erhält man für den Elasticitätsmodul den Ausdruck $E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}$.

Zur Bestimmung der beiden Elasticitätsconstanten λ und μ bedarf man neben der Bestimmung von E noch eine weitere. Poisson hat auf theoretischem Wege gefunden, dass $\lambda = \mu$ sei; aber diese theoretischen Untersuchungen unterliegen mancherlei Einwürfen. Cagniard Latour hat geglaubt, diesen Satz durch die Erfahrung bestätigt zu haben, indem er die räumliche Ausdehnung eines nach seiner Länge gezogenen Stabes mass; er fand diese $(\delta) = {}^1/_2\,\alpha$, woraus $\beta = -{}^1/_4\,\alpha$ und mit Formel (α) $\lambda = \mu$ folgt, wie dies Poisson vorher berechnet hatte. Wertheim hat aus einigen Versuchen mit Messing, Glas und Cautschuk, indem er die Zusammendrückung von Gefässen beobachtete,

abgeleitet $\lambda = 2\mu$, woraus $\beta = -\frac{1}{3}\alpha$ und $\delta = \frac{1}{3}\alpha$ folgen. Diese Zahlen stimmen übrigens bei Glas besser als bei Messing.

In neuester Zeit hat Kirchhof diese Frage aufgenommen und durch Versuche, bei welchen ein prismatischer Stab zugleich gebogen und um seine Längenachse gedreht war, die beiden Elasticitätsconstanten bestimmt [1]). Er findet bei federhartem Stahle $\beta = -0{,}294\,\alpha$, woraus $\lambda = 1{,}427\,\mu$ und $\delta = 0{,}412\,\alpha$, bei einem gezogenen Messingstabe $\beta = -0{,}387\,\alpha$, woraus $\lambda = 3{,}424\,\mu$ und $\delta = 0{,}226\,\alpha$ folgt. Danach sind also diese Verhältnisse für verschiedene Körper verschieden. Ueber den Messingstab bemerkt er, dass dieser jedenfalls nach seiner Länge eine andere Elasticität hatte als quer.

Danach scheint für jeden Stoff ein besonderes Verhältniss zwischen λ und μ zu bestehen.

Wir übergehen die Folgerungen, welche man aus den obigen Betrachtungen für die Biegung und andere Formänderungen der Körper gezogen hat, meistens behufs der technischen Anwendung, und führen nur an, dass das, was oben mit μ bezeichnet ist, die sogenannte Torsionsconstante ist. Für diese findet man bei einem prismatischen Stabe $Pp = \mu a Q$, wo Pp das statische Moment der drehenden Kräfte für die Achse ist, Q das Trägheitsmoment des Querschnittes des Stabes für die Achse und a der Torsionswinkel, d. h. der Winkel, um welchen zwei um die Länge 1 auseinander liegende Querschnitte des Stabes gegen einander verdreht sind, ausgedrückt in Bogenlänge. Der Winkel, um welchen der Querschnitt in der Entfernung l gegen den bei o liegenden verdreht ist, ist $\vartheta = la$.

Für die Dauer einer ganzen Oscillation eines solchen Prismas, das vertical hängend an seinem untern Ende eine Masse trägt, ist $\tau = 2\pi\sqrt{\frac{Q_1 l}{\mu Q}}$, wo Q_1 das Trägheitsmoment der angehängten Masse und l die Länge des Stabes ist. Beide Formeln werden gebraucht, wenn die Torsion eines Stabes als Maass für eine Kraft gebraucht wird, wie bei der Drehwage, oder sie kommen in Betracht da, wo bei Messung von anderen Kräften die Torsion eines Aufhängungsfadens mit einwirkt.

Man sieht, dass der Unterschied flüssiger und fester Körper darin besteht, dass bei den ersten $\mu = 0$ ist.

Krystallisirte Körper, welche nicht dem regelmässigen Systeme angehören, sind nach verschiedenen Richtungen verschieden elastisch. Hier sind also mehr als zwei Elasticitätsconstanten zu bestimmen, je nach dem Krystallsysteme eine andere Zahl. Die nicht krystallisirten Körper und die Krystalle des regelmässigen Systems heissen, weil sie wie immer gedreht dieselbe Elasticität zeigen, isotrope Körper, die anderen anisotrope.

Wir lassen hier noch die Werthe des Elasticitätsmoduls, ausgedrückt in Kilogrammen, für 1 Quadratmillimeter Querschnitt folgen, wie sie von Wertheim [2]) für Metalle und einige Legirungen aus den beobachteten Verlängerungen gefunden wurden.

Die Zahlen in den beiden letzten Spalten sind nicht mit denselben Drähten wie die in den beiden ersten erhalten.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 369. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 385 oder Pogg. Annal. Ergänzungsbd. II, S. 1.

Namen	Specif. Gew.	Elasticitätsmodul des angelassenen Metalls			des nicht angelassenen	
		bei 15⁰—20⁰C.	bei 100⁰ C.	bei 200⁰ C.	bei 10⁰ C.	bei—15⁰C.
Blei	11,232	1727	1630	—	—	—
Gold, rein .	18,035	5585	5408	5482	8603	9351
Silber, rein .	10,304	7145	7274	6374	7411	7800
Palladium .	11,225	9789	—	—	10289	10659
Kupfer . . .	8,936	10519	9827	7862	12200	13052
Platin . . .	21,083	15518	14178	12964	15647	16224
Eisen . . .	7,757	20794	21877	17700	—	—
Eisendraht .	7,553	—	19995	—	18613	17743
Gussstahl . .	7,719	19561	19014	17926	—	—
Stahldraht, englischer	7,622	17278	21292	19278	—	—
Stahldraht, blau angelassen . .	7,420	—	18977	—	18045	17690
Messing . .	8,247	—	—	—	9005	9782

Wertheim giebt als das Resultat seiner Untersuchung von Metalllegirungen an, dass der Elasticitätsmodul einer Legirung beinahe das Mittel aus den Elasticitätsmoduln der Bestandtheile sei.

In Bezug auf den Einfluss des galvanischen Stroms auf die Elasticität hat er gefunden, dass der Strom den Elasticitätsmodul etwas vermindere (unabhängig von der Verminderung durch die Temperaturerhöhung, die der Strom hervorruft), dass aber diese Verminderung mit dem Aufhören des Stroms wieder aufhöre. *Hz.*

Elastisches Gewebe. Das elastische Gewebe, von früheren Histologen als eigenthümliches Gewebe angesprochen, wird von der neueren Histologie als ein integrirender Bestandtheil gewisser Bindegewebsformen aufgefasst. Die morphologische Grundmasse dieses Gewebes bilden: die sogenannten elastischen Fasern, welche sich durch ihre scharfen aber dunklen Contouren, eine mehr platte als runde Gestalt, und im isolirten Zustande durch eine grosse Neigung, kreisförmige Windungen zu bilden, auszeichnen. Der Durchmesser dieser Fasern unterliegt den grössten Differenzen, denn während z. B. diejenigen der serösen Häute, wegen ihrer grossen Feinheit einer genauen Messung beinahe unzugänglich sind, erreichen andere, wie die des *Ligamentum nuchae* bei Thieren einen Durchmesser von 0,004‴, und werden in der mittleren Arterienhaut noch breiter.

Die elastischen Fasern treten beim Menschen und den höheren Wirbelthieren vorwiegend in nachstehenden Gebilden auf: in den hellen Zwischenwirbelbändern, in gewissen Bändern des Kehlkopfs, der Luftröhren und Bronchien, in einem Theile des Balkengewebes der Milz, in den gefensterten Gefässhäuten, den Netzknorpeln, manchen Muskelscheiden, bei Thieren ausserdem im Nackenbande, den Krallenbändern der Katze, einem Theile der Orbitalhaut der Pferde und in der Schwimmblase einiger Fische.

Die chemische Grundlage dieses Gewebes, wie man sie bisher durch Auskochen des elastischen Gewebes mit Alkohol, Aether, Wasser, concentrirter Essigsäure und verdünnter Kalilauge, ferner durch

successive Behandlung mit Wasser, nicht zu concentrirter Salzsäure, und dann abermals mit Wasser erhalten hat: das sogenannte Elastin, stellt eine spröde gelbliche deutlich faserige Masse dar, die in Wasser aufquillt und dadurch wieder vollkommen elastisch wird, ebenso in verdünntem Ammoniakliquor und Essigsäure. Sie ist vollkommen unlöslich in Wasser, selbst bei mehrtägigem Kochen, wodurch sie sich sehr wesentlich von der Substanz des eigentlichen Bindegewebes unterscheidet, welche dabei bekanntlich in Leim verwandelt wird, ebenso unlöslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. In concentrirter Kalilauge ist sie mit bräunlicher Farbe löslich, die Lösung nach der Neutralisation mit Schwefelsäure abgedampft, gelatinirt nicht, und wird durch Säuren, mit Ausnahme von Gerbsäure nicht gefällt. Das in obiger Weise dargestellte Elastin verbrennt auf dem Platinblech ohne Rückstand, und ist schwefelfrei. Mit Schwefelsäure längere Zeit gekocht, liefert das elastische Gewebe Leucin.

Das aus dem Nackenbande des Pferdes dargestellte gereinigte elastische Gewebe wurde von Tilanus und W. Müller der Elementaranalyse unterworfen, welche dabei folgende Werthe erhielten:

	Tilanus.		W. Müller.			
Kohlenstoff	54,90	55,65	55,47	55,72	55,55	55,09
Wasserstoff	7,25	7,41	7,54	7,67	7,11	7,33
Stickstoff	17,52	17,74	16,09	15,71	16,52	16,43
Sauerstoff	20,33	19,20	20,90	20,70	20,82	21,15

G.-B.

Elastisches Gummi, syn. Cautschuk (s. Bd. II, 2, S. 836).

Elaterin, Elatin, Momordicin. Ein eigenthümlicher stickstofffreier Bitterstoff des Eselskürbis und des daraus bereiteten Elateriums (s. d. Art.). Von Paris [1]) unrein, von Morries [2]) zuerst rein dargestellt, von Marquart [3]), dann genauer von Zwenger [4]) untersucht. Nach Letzterem ist seine Zusammensetzung $= C_{20}H_{14}O_5$, diese Zahlen sind einfach der Ausdruck der Analyse; eine Controle durch Verbindungen oder Zersetzungen fehlt.

Zur Darstellung des Elaterins wird das Elaterium mit Wasser behandelt, worauf der darin unlösliche Rückstand mit 90procentigem Alkohol ausgezogen und das Filtrat verdampft wird, wo sich unreines Elaterin abscheidet, noch mehr bei Zusatz von Wasser. Oder man zieht das Elaterium mit absolutem kochenden Alkohol aus, verdampft die Lösungen auf die Hälfte und fällt das Elaterin mit Wasser. Durch Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren wird das Elaterin gereinigt. Das reine Elaterin bildet farblose seidenglänzende Krystalle, mikroskopische rhombische Prismen oder sechsseitige Tafeln, es ist geruchlos, schmeckt bitter, etwas styptisch, es ist nicht löslich in Wasser, löst sich in 5 Thln. kaltem und 2 Thln. siedendem Alkokol, oder in 118 Thln. Aether; es ist auch in flüchtigen wie in fetten Oelen löslich. Seine Lösungen sind neutral. Das Elaterin schmilzt bei 200° C. ohne Wasser zu verlieren, die erstarrte Masse ist gelb und amorph; bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich in stechend riechenden Dämpfen; an der Luft erhitzt, brennt es mit leuchtender

---

[1]) Phil. Mag. 1820 Mai; Buchn. Repert. Bd. XIII, S. 270. — [2]) Ebendas. Bd. XXXIX, S. 134. — [3]) Buchn. Repert. Bd. XLVI., S. 8; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 255. — [4]) Ebendas. Bd. XLIII, S. 359.

Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe; rauchende Salpetersäure soll es ohne Zersetzung lösen. Das Elaterin scheint keine basischen Eigenschaften zu haben; Verbindungen mit Säuren haben nicht dargestellt werden können.

Es bildet, wie es scheint, den wirksamen Bestandtheil des Elateriums; nach Duncan bewirkt $^1/_{16}$ bis $^1/_{12}$ Grm. schon heftiges Erbrechen und Purgiren. *Fe.*

Elaterit, elastisches Erdpech, Federharz, Mineral-Cautschuk, *Bitume élastique*, *Poix minérale élastique*, *Caoutshou fossile*, *Dapêche*, *Elastic Bitumen*, ein dem Asphalt verwandtes mineralisches Harz, welches etwas weich, aber elastisch wie Kautschuk ist. Es ist pechschwarz bis braun oder olivengrün, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, wenig wachsartig glänzend und hat das specif. Gewicht = 0,8 bis 1,23. Die wesentlichen Bestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wie die Analysen Henry's [1]) des von Castleton in Derbyshire und des von Montrelais bei Nantes in Frankreich zeigten, nach Johnston [2]) aber nur Kohlenstoff und Wasserstoff, weshalb C. Rammelsberg [3]) glaubt, dass die Hauptmasse $C_n H_n$ sei und eine sauerstoffhalige Verbindung beigemengt vorkomme. *K.*

Elaterium heisst das Extrat, welches durch Abdampfung des Saftes der frischen Früchte des Eselskürbis (*Momordica Elaterium*) erhalten wird; die fast reifen Früchte werden gestossen, ausgepresst, und der Saft an der Luft verdunstet oder im Wasserbade eingedampft, wonach man das erstere als *Elaterium album* und das letztere als *El. nigrum* bezeichnet; doch ist das *El. album* oft auch nur der eingetrocknete Bodensatz, welcher sich beim Stehen aus dem Saft der Früchte absetzte. Das eigentliche Extract ist grünlich bis grünlich braun, schmeckt bitter und scharf, es wirkt drastisch purgirend und brechenerregend. Das *Elaterium nigrum* enthält, nach Paris, 28 Stärkmehl, 12 Elaterin, 4 Wasser, dann Kleber, Faser, Extractivstoff u. s. w. Hennel fand in dem getrockneten Bodensatz eines *El. album* 44 Elaterin, 6 Stärkmehl, 17 Harz, 27 Faser. Braconnot fand in den in Wasser löslichen Theilen des Elateriums ausser extractiven Stoffen 7 Salpeter, 8 Chlorkalium und schwefelsaures Kali, 3 Kalisalz und 7 Kalksalz einer organischen Säure, der Aepfelsäure ähnlich. *Fe.*

Elathin nennt Zeise [4]) einen bei Einwirkung von Ammoniak und Schwefel auf Aceton entstehenden Körper, der aus dem zwischen 120° und 200° C. übergehenden Destillat abgeschieden wird, ölartig und von höchst unangenehmem Geruch ist.

Elatin, syn. Elaterin.

Elayl (Aethylen, ölbildendes Gas). Formel: C_4H_4. Diese Verbindung ist als Vinylwasserstoff (1. Aufl. Bd. IV, S. 545, Art. Kohlenwasserstoffe) ausführlich beschrieben und wir beschränken uns hier darauf, einige der wichtigeren Resultate neuerer Untersuchungen anzuführen.

---

[1]) Annal. of phil. 1826, p. 70. — [2]) Lond. and Edinb. phil. Mag. 1838, Jul. 23. — [3]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 966. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 43; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 37.

Ausser den früher schon bekannten Bildungsweisen sind seitdem folgende neue aufgefunden worden.

Elayl entsteht, wenn ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer geleitet wird, oder durch Einwirkung von Wasserstoff auf Acetylen (C_4H_2) (Berthelot), bei der trockenen Destillation von ameisensaurem Baryt, sowie bei der Destillation einer Mischung von essigsaurem Natron und gleich viel Natron-Kalk (neben viel Sumpfgas). In allen diesen Fällen tritt es jedoch nur in geringer Menge auf (Berthelot).

Die Chlorkohlenstoffe, C_2Cl_4 und C_4Cl_6, liefern, wenn man sie dampfförmig mit Wasserstoffgas gemengt durch eine mit Bimsstein gefüllte glühende Röhre leitet, viel Aethylen und eine gewisse Menge von Sumpfgas (Berthelot)[1].

Die Löslichkeit des Aethylens in Wasser sowie in Alkohol ist von Bunsen und von Carius untersucht (s. unter Absorption Bd. I, S. 36).

Von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Durchleiten nur in geringer Menge aufgenommen; bei anhaltendem Schütteln vereinigt es sich mit ihr allmälig zu Aethyloxydschwefelsäure (Berthelot. Faraday. Hennel):

$$C_4H_4 + 2(HO.SO_3) = HO.C_4H_5O.2SO_3.$$

Durch Kochen mit Wasser erhält man daraus Alkohol. Ebenso vereinigt es sich bei anhaltendem Erhitzen mit den Wasserstoffsäuren zu Aethylverbindungen, namentlich mit Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und am leichtesten mit Jodwasserstoffsäure zu Aethylchlorür, Aethylbromür oder Aethyljodür (Berthelot[2]):

$$C_4H_4 + HCl = (C_4H_5)Cl.$$

Die wichtigsten Forschungen bezüglich der Elaylverbindungen verdankt man Wurtz, der die Ueberführung der Haloïdverbindungen des Elayls in Sauerstoffverbindungen kennen lehrte.

Zwar hatten schon Löwig und Weidmann[3] (1840) durch Einwirkung von Elaylchlorid auf alkoholische Lösungen der Schwefelalkalimetalle verschiedene Schwefelverbindungen des Elayls (s. Bd. IV, S. 557 u. 558) dargestellt, so wie Buff[4]) gleichzeitig mit Sonnenschein und Meyer[5]) (1855) die Schwefelcyanverbindungen des Elayls durch doppelte Zersetzung des Elaylchlorids oder Bromids mit Schwefelcyankalium erhalten hatten. Die Arbeiten von Wurtz aber lehrten eine grosse Anzahl interessanter Sauerstoffverbindungen des Elayls kennen und verbreiteten Licht über die Beziehungen der Elaylverbindungen zu denen des Aethyls und ähnlicher Alkoholradicale. Seitdem sind diese Verbindungen von vielen Chemikern ausführlicher untersucht worden.

Wir können hier die grosse Zahl der aus dem Elayl sich ableitenden Verbindungen nicht näher beschreiben und müssen uns darauf beschränken, die Bildungsweisen und das allgemeine Verhalten derselben kurz anzuführen.

Die Ueberführung der Haloïdverbindungen des Elayls in eine Sauerstoffverbindung gelang Wurtz zuerst durch Einwirkung von

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIII, p. 69; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 188; Chem. Centralbl. 1858, p. 535. — [2]) Compt. rend. T. L, p. 612; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 114; Compt. rend. T. XLIV, p. 1350; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 184. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 123. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 229. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 257.

essigsaurem Silberoxyd auf Elayljodid[1]), wobei essigsaures Elayloxyd und Jodsilber sich bilden:

$$C_4H_4 . I_2 + 2(AgO . C_4H_3O_3) = C_4H_4O_2 . 2C_4H_3O_3 + 2AgI.$$

Das essigsaure Elayloxyd wird durch Destillation für sich erhalten; mit Kalihydrat oder Barythydrat wird die Essigsäure abgeschieden und Elayloxydhydrat gebildet:

$$C_4H_4O_2 . 2C_4H_3O_3 + 2(KO . HO) = 2HO . C_4H_4O_2 + 2(KO . C_4H_3O_3).$$

Das Elayloxydhydrat wurde von Wurtz als Glycol bezeichnet und für einen zweiatomigen Alkohol erkannt. Während nämlich die früher bekannten Alkohole einatomige Alkoholradicale in Verbindung mit 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasser enthalten, sind in dem Glycol mit dem Radical C_4H_4 2 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasser verbunden, wie folgende Formeln zeigen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } HO . C_4H_5O}_{\text{Aethyl-Alkohol}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \text{ oder } 2HO . C_4H_4O_2}_{\text{Elayl-Alkohol}}.$$

Atkinson[2]) zeigte, dass man zur Darstellung des Elayl-Alkohols (Glycols) die Anwendung von Silbersalzen entbehren kann. Eine Mischung von Elaylbromid mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Kali bildet beim längeren Erwärmen einfach-essigsaures Elayloxyd nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_4Br_2}_{\text{Elaylbromid}} + \underbrace{2(KO . C_4H_3O_3)}_{\text{Essigs. Kali}} + 2HO = \underbrace{C_4H_4O_2 . HO . C_4H_3O_3}_{\text{Einfach-essigs. Elayloxyd}} + 2KBr + C_4H_4O_4.$$

Das einfach-essigsaure Elayloxyd giebt mit Kalihydrat oder Barythydrat erwärmt freies Elayloxydhydrat.

Das Elayloxydhydrat enthält 2 Aeq. Wasser, die sowohl durch Metalloxyde als durch Säuren ganz oder theilweise vertreten werden können. Durch Behandlung desselben mit Natrium entsteht zuerst das Elayloxyd-Natronhydrat, $NaO . HO . C_4H_4O_2$, welches durch Natrium weiter in Elayloxyd-Binatron, $2NaO . C_4H_4O_2$, übergeführt wird (Wurtz[3]).

Bei der Behandlung dieser beiden Verbindungen mit Aethyljodür wird das Natrium durch Aethyl vertreten; die erste liefert das Elayloxyd-Aethyloxydhydrat, $HO . C_4H_5O . C_4H_4O_2$, die zweite dagegen das Elayloxyd-Biäthyloxyd, $2C_4H_5O . C_4H_4O_2$.

Die Verbindungen des Elayloxyds mit Säuren entstehen leicht durch directe Vereinigung des Elayloxyds mit wasserfreien Säuren oder durch Einwirkung der Säurehydrate auf Elayloxydhydrat, in letzterem Falle unter Abscheidung von Wasser. Sie bilden sich ferner, wie oben erwähnt, bei der Behandlung von Elayljodid oder -Bromid mit den Silbersalzen der Säuren. Auch giebt das Elaylbromid mit alkoholischer Lösung von Kalisalzen solche Verbindungen. Mehrbasische Säuren geben bei ihrer Vereinigung mit dem Elayloxydhydrat

---

[1]) Compt. rend. T. XLIII, p. 199; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 110; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 111; Chem. Centralbl. 1856, S. 712.

[2]) Phil. Magaz. [4.] T. XVI, p. 433; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 232; Chem. Centralbl. 1859, S. 138. — [3]) Compt. rend. T. XLVII, p. 346; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 84; Chem. Centralbl. 1858, S. 798.

entweder saure oder neutrale Verbindungen, je nach der Menge des austretenden Wassers.

So giebt die Schwefelsäure beim Erwärmen mit Elayloxydhydrat auf 150°C. die als Sulfoglycolsäure bezeichnete einbasische Säure (Simpson[1]):

$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4H_4O_2}_{\text{Elayloxydhydrat}} + 2\,HO\,.\,S_2O_6 = \underbrace{2\,HO\,.\,C_4H_4O_2\,.\,S_2O_6}_{\text{Sulfoglycolsäure}} + 2\,HO.$$

Die Bernsteinsäure liefert dagegen beim Erhitzen auf 200° C. mit Elayloxydhydrat die einbasische Succinoelaylsäure, welche beim stärkeren Erhitzen auf 300°C. unter abermaligem Austritt von 2 Aeq. Wasser in das neutrale bernsteinsaure Elayloxyd übergeht (Lourenço)[2].

Man hat hier die Gleichungen:

$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4H_4O_2}_{\text{Elayloxydhydrat}} + \underbrace{2\,HO\,.\,C_8H_4O_6}_{\text{Bernsteinsäure}} = \underbrace{2\,HO\,.\,C_4H_4O_2\,.\,C_8H_4O_6}_{\text{Succinoelaylsäure}} + 2\,HO$$

$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4H_4O_2\,.\,C_8H_4O_6}_{\text{Succinoelaylsäure}} = \underbrace{C_4H_4O_2\,.\,C_8H_4O_6}_{\text{Bernsteinsaures Elayloxyd}} + 2\,HO.$$

Die sogenannten Wasserstoffsäuren vereinigen sich beim Erwärmen mit Elayloxydhydrat unter Abscheidung von Wasser; in der Regel werden nur 2 Aeq. Wasser, selten 4 Aeq. Wasser hierbei frei (Wurtz[3]), Simpson[4]):

$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4H_4O_2}_{\text{Elayloxydhydrat}} + HCl = \underbrace{HCl + C_4H_4O_2}_{\text{Einfach-salzsaures Elayloxyd}} + 2\,HO,$$

$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4H_4O_2}_{\text{Elayloxydhydrat}} + 2\,HI = \underbrace{C_4H_4I_2}_{\text{Elayljodid}} + 4\,HO.$$

Wirken Säurehydrate und Wasserstoffsäuren gleichzeitig auf Elayloxydhydrat ein, so entstehen eigenthümliche Verbindungen, welche gleichzeitig das Säureradical und das Halogen enthalten, z. B.:

$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4H_4O_2}_{\text{Elayloxydhydrat}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + HCl = \underbrace{C_4H_3O_2\,.\,Cl\,.\,C_4H_4O_2}_{\text{Elayloxydacetylchlorid}} + 4\,HO.$$

Dieselbe Verbindung wird auch beim Erhitzen von Elayloxydhydrat mit Acetylchlorid erhalten (Simpson. Lourenço).

Während aber die ätherartigen Verbindungen des Elayloxyds mit Sauerstoffsäuren bei ihrer Zersetzung mit Alkalihydraten Elayloxydhydrat abscheiden, liefern die Verbindungen des Elayloxyds mit den Wasserstoffsäuren, sowie auch die aus beiden gemischten Aetherarten

---

[1]) Proceedings Royal Society, T. LX, p. 725; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 146; Chem. Centralbl. 1859, S. 834. — [2]) Compt. rend. T. L, p. 607; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 358; Chem. Centralbl. 1860, S. 542. — [3]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 101; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 125; Chem. Centralbl. 1859. S. 316. — [4]) Proceedings Royal Soc. T. X, p. 114; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 115; Chem. Centralbl. 1860. S. 20.

(z. B. das Elaylacetylchlorid) bei derselben Einwirkung Elayloxyd. Man hat z. B. die Gleichung [1]):

$$\underbrace{C_4H_4O_2 . Cl . C_4H_4O_2}_{\text{Elaylacetylchlorid}} + 2(KO) = \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Elayloxyd}} + \underbrace{KO . C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaures Kali}} + KCl.$$

Das Elayloxyd (welches zuerst von Wurtz [2]) dargestellt wurde), $C_4H_4O_2$, ist dem Aldehyd isomer und durch die Leichtigkeit, mit der es Verbindungen eingeht, ausgezeichnet. Es verbindet sich beim Erwärmen mit Wasser zu Elayloxydhydrat, und beim Erhitzen mit Elayloxydhydrat vereinigt es sich mit diesem, je nach dem Mengenverhältniss und der Temperatur zu den Polyelaylalkoholen (Wurtz [3]), Lourenço) [4]). Man hat hierbei folgende complicirte Alkohole bis jetzt erhalten:

Dielaylalkohol	$= C_8H_{10}O_6$	$= C_4H_4O_2 + C_4H_6O_4$
Trielaylalkohol	$= C_{12}H_{14}O_8$	$= 2\,C_4H_4O_2 + C_4H_6O_4$
Tetrelaylalkohol	$= C_{16}H_{18}O_{10}$	$= 3\,C_4H_4O_2 + C_4H_6O_4$
Pentelaylalkohol	$= C_{20}H_{22}O_{12}$	$= 4\,C_4H_4O_2 + C_4H_6O_4$
Hexelaylalkohol	$= C_{24}H_{26}O_{14}$	$= 5\,C_4H_4O_2 + C_4H_6O_4.$

Das Elayloxyd vereinigt sich direct mit den Säuren und bildet damit dieselben Aetherarten, welche wir oben angeführt haben. Es scheidet sogar schwachbasische Metalloxyde (z. B. Magnesia) aus ihren Verbindungen mit Säuren ab (Wurtz). Man hat z. B.:

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Elayloxyd}} + \underbrace{HO . C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{HO . C_4H_3O_3 . C_4H_4O_2}_{\text{Einf.-essigs. Elayl.}}$$

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Elayloxyd}} + \underbrace{2\,C_4H_3O_3}_{\text{Wasserfreie Essigs.}} = \underbrace{2\,C_4H_3O_3 . C_4H_4O_2}_{\text{Zweifach-essigs. Elayloxyd}}$$

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Elayloxyd}} + HCl = \underbrace{HCl . C_4H_4O_2}_{\text{Einfach-salzs. Elayloxyd.}}$$

Bei diesen Einwirkungen entstehen aber auch gleichzeitig Aetherarten der Polyelaylalkohole, z. B.:

$$\underbrace{2\,C_4H_4O_2}_{\text{Elayloxyd}} + \underbrace{2(HO . C_4H_3O_3)}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{2\,C_4H_3O_3 . C_8H_8O_4}_{\text{Zweifach-essigs. Dielayloxyd}} + 2\,HO.$$

Mit dem Ammoniak vereinigt sich das Elayloxyd direct zu eigenthümlichen sauerstoffhaltigen Basen (Oxelaylbasen). Dieselben werden auch durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf einfach-salzsaures Elayloxyd erhalten (Wurtz [5]).

Man hat bis jetzt folgende dieser Verbindungen dargestellt:

$$\underbrace{C_4H_4O_2 . NH_3}_{\text{Elayloxydammoniak}} \quad \text{oder} \quad C_4H_5O_2 . H_2N,$$

---

[1]) Simpson a. a. O. — [2]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 101; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 125; ausführlich in Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LV, p. 418. — [3]) Compt. rend. T. XLIX, p. 813; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 255; Chem. Centralbl. 1860, S. 1; ferner Compt. rend. T. LI, p. 162; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 136. — [4]) Compt. rend. T. LI, p. 365; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 269. — [5]) Compt. rend. T. LIII, p. 338; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 226.

$$\underbrace{2\,(C_4H_4O_2).NH_3}_{\text{Dielayloxydammoniak}} \text{ oder } 2\,(C_4H_5O_2)HN,$$

$$\underbrace{3\,(C_4H_4O_2).NH_3}_{\text{Trielayloxydammoniak}} \text{ oder } 3\,(C_4H_5O_2)N,$$

$$\underbrace{4\,(C_4H_4O_2).NH_3}_{\text{Tetrelayloxydammoniak.}}$$

Durch Behandlung von Trielayloxydammoniak mit Elayloxyd werden sogar noch weitere Polyelayloxydammoniake erhalten.

Das Elayloxydhydrat geht durch Oxydation zunächst in Glycolsäure über, durch kräftigere Oxydationsmittel wird es in Oxalsäure verwandelt (Wurtz). In dieser Weise wirken Sauerstoffgas bei Gegenwart von Platinschwarz, Salpetersäure und andere Oxydationsmittel:

$$\underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Elayloxydhydrat}} + 4\,O = \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure}} + 2\,HO,$$

$$\underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Elayloxydhydrat}} + 8\,O = \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} + 4\,HO.$$

Ebenso geht es beim Erhitzen mit Kalihydrat in Oxalsäure über.

Beim Erwärmen mit Chlorzink entsteht unter Austritt von Wasser das dem Elayloxyd isomere Aldehyd: $C_4H_6O_4 - 2\,HO = C_4H_4O_2$ (Wurtz). Gleichzeitig bildet sich aber auch etwas Acraldehyd, $C_8H_8O_4$, eine polymere Modification des Aldehyds (Wurtz. A. Bauer[1]).

Durch Erwärmen von Elayloxydhydrat mit Aldehyd auf 100° C. vereinigen sich beide unter Austritt von Wasser mit einander zu Elayläthylidenoxyd (Wurtz[2]).

$$\underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Elayloxydhydrat}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} = \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Elayl-Aethylidenoxyd}} + 2\,HO$$

Durch Phosphorperchlorid wird das Elayloxydhydrat in Elaylchlorid zurück verwandelt.

Einführung des Elayls in Ammoniak oder Ammoniumverbindungen.

Schon Cloëz[3]) und Natanson[4]) hatten durch Behandlung von Elaylbromid mit Ammoniak flüchtige Basen erhalten, welche doch nur unvollständig untersucht waren, bevor sie einer gründlichen Untersuchung durch Hofmann[5]) unterworfen wurden.

Wird Elaylchlorid oder besser Elaylbromid mit Ammoniak, am besten mit alkoholischem, zusammengebracht und die Mischung erwärmt,

---

[1]) Compt. rend. T. LI, p. 55; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 141; Jahresber. v. Kopp 1860, S. 436. — [2]) Compt. rend. T. LIII, p. 378; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 328. — [3]) Instit. 1853, S. 213; Jahresber. v. Liebig 1853, S. 468; 1858, S. 344. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 48; Jahresber. v. Liebig 1854, S. 485. — [5]) Compt. rend. T. XLVII, p. 558; T. XLVIII, p. 1085; T. XLIX, p. 781; T. LI, p. 236 u. p. 395; T. LIII, p. 18 u. p. 53; Chem. Centralbl. 1858, S. 913; 1860, S. 161; 1861, S. 21, S. 773 u. S. 785; Jahresber. v. Kopp 1858, S. 338; 1859, S. 384 u. S. 388; 1860, S. 344.

so entstehen drei verschiedene Basen, welche mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure sich vereinigen, nämlich:

$C_4H_4Br_2 + 2NH_3 = N_2H_4 \cdot C_4H_4 \cdot 2HBr$ (bromwasserstoffsaures Elayldiamin)

$2C_4H_4Br_2 + 4NH_3 = 2(NH_3 \cdot HBr) + N_2H_2(C_4H_4)_2 \cdot 2HBr$ (bromwasserstoffs. Dielayldiamin)

$3C_4H_4Br_2 + 6NH_3 = 4(NH_3 \cdot HBr) + N_2(C_4H_4)_3 \cdot 2HBr$ (bromwasserstoffs. Trielayldiamin).

Durch Behandlung dieser bromwasserstoffsauren Salze mit Kalihydrat werden flüchtige Basen erhalten, die sich mit Wasser innig vereinigen, und nur durch wiederholte Destillation über Kalihydrat wasserfrei erhalten werden. Es sind Diaminbasen von folgender Zusammensetzung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Elayldiamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Dielayldiamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_4 \\ C_4H_4 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Trielayldiamin.}}$$

Lässt man auf diese Diamine nochmals Elaylbromid einwirken, so wird die erste in die zweite, diese in Trielayldiamin (in Verbindung mit Bromwasserstoffsäure) verwandelt, welches endlich in Tetrelayldiammoniumbromid, $N_2(C_4H_4)_4Br_2$, überzugehen scheint.

Man kann den Wasserstoff dieser Diamine auch durch einatomige Alkoholradicale ersetzen, nämlich durch Behandlung der Basen mit den Jodverbindungen der Alkoholradicale. Durch Einwirkung von Aethyljodür auf Elayldiamin stellte Hofmann jodwasserstoffsaures Diäthylelayldiamin, $(C_4H_4)(C_4H_5)_2H_2N_2 + 2HI$, aus diesem nach Ausscheidung der Jodwasserstoffsäure mittelst Silberoxyd durch abermalige Einwirkung von Aethyljodür das jodwasserstoffsaure Teträthylelayldiamin, $(C_4H_4)(C_4H_5)_4N_2 \cdot 2HI$, und endlich bei Wiederholung derselben Behandlung das Hexäthylelayldiammoniumjodid, $(C_4H_4)(C_4H_5)_6N_2I_2$, wodurch die Grenze der Aethylirung erreicht war. Das Dielayldiamin nahm dagegen zuerst auch 2, dann aber höchstens 4 Aeq. Aethyl auf, während das Trielayldiamin sich nur mit 2 Aeq. Aethyljodür vereinigte. Es ist bemerkenswerth, dass hierbei stets 2 Aeq. der einatomigen Alkoholradicale eintreten.

Nach späteren Angaben von Hofmann[1]) entsteht indessen bei Einwirkung von Aethyljodür auf Diäthylelayldiamin neben dem Hexäthylelayldiammoniumjodür auch Pentäthylelayldiammoniumjodür nach der Gleichung:

$$(C_4H_4)(C_4H_5)_2H_2N_2 + 3C_4H_5I = (C_4H_4)(C_4H_5)_5HN_2I_2 + HI.$$

Dieselben Verbindungen lassen sich auch aus den primären und secundären Aminbasen der Alkoholradicale durch Behandlung mit Elaylbromid erhalten.

Abweichend davon verhalten sich die tertiären Monaminbasen (Nitrilbasen) gegen Elaylbromid, insofern nicht 2 Aeq. der Aminbase sich mit Elyalbromid umsetzen, wie in den obigen Beispielen, sondern

---

[1]) Compt. rend. T. LIII, p. 18; Chem. Centralbl. 1861, S. 786.

nur ein einzelnes. So geben Trimethylamin und Elaylbromid eine Verbindung, deren Formel sich nach folgender Gleichung ableitet:

$$\underbrace{C_4 H_4 Br_2}_{\text{Elaylbromid}} + \underbrace{(C_2 H_3)_3 N}_{\text{Trimethylamin}} = \underbrace{(C_2 H_3)_3 (C_4 H_4 Br) . N Br}_{\text{Trimethylbromäthylammoniumbromid}},$$

und woraus durch Silbersalze nur 1 Aeq. Brom unter Vertretung durch Säureradicale abgeschieden wird, so dass das zweite Aeq. Brom, wie obige Schreibweise andeuten soll, als Bestandtheil des Radicals betrachtet werden kann.

Durch Silberoxyd und Wasser wird dagegen der ganze Bromgehalt eliminirt. Endlich wird durch Behandlung mit Ammoniak die Hälfte des Bromgehalts, unter Austreten von Bromwasserstoff abgeschieden. Aus dem Trimethylbromäthylammoniumbromür, $(C_2 H_3)_3 (C_4 H_4 Br) N . Br$, erhält man das Trimethylvinylammoniumbromür, $(C_2 H_3)_3 (C_4 H_3) N Br$.

Ausser den oben angeführten Basen entstehen bei der Einwirkung von Elaylbromid auf Ammoniak oder Aminbasen noch viele complicirter zusammengesetzte Basen, welche bis jetzt übrigens noch kaum untersucht wurden, namentlich Triamine, wahrscheinlich auch Tetraamine und Pentamine, d. h. Verbindungen, welche sich von 3, 4, 5 Aeq. Ammoniak durch Vertretung des Wasserstoffs durch Elayl und andere Alkoholradicale ableiten.

Durch Behandlung von Triäthylphosphin[1]) und Triäthylarsin[2]) mit Elaylbromid wurden endlich von Hofmann den Stickstoffbasen in vielen Beziehungen ähnliche phosphor- oder arsenhaltige Basen dargestellt, welche wir hier nicht weiter verfolgen können.

Von weiteren Verbindungen des Elayls haben wir zunächst das Cyanid und das Sulfocyanid zu beschreiben.

Elaylcyanid, Aethylencyanid: $C_4 H_4 . Cy_2$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Elaylbromid auf Cyankalium:

$$C_4 H_4 Br_2 + 2 K Cy = C_4 H_4 Cy_2 + 2 K Br.$$

Ein Gemenge beider Körper in dem nach obiger Gleichung sich ergebenden Gewichtsverhältniss, nebst Glaspulver, wird mit einer grossen Menge Alkohol in verschlossenen Gefässen längere Zeit (z. B. 16 Stunden) unter öfterem Umschütteln im Wasserbade erhitzt. Nach stattgefundener Einwirkung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand warm filtrirt und in einer Kältemischung stark erkaltet, wobei er erstarrt und sich durch Pressen in der Kälte von einer theerartigen Beimischung befreien lässt.

Das Elaylcyanid wird so als hellbraune krystallinische Masse erhalten, die bei 37° C. schmilzt. Das specifische Gewicht der öligen Flüssigkeit ist 1,023 bei 45° C. Es ist nicht flüchtig ohne Zersetzung, erträgt aber eine ziemlich hohe Temperatur. In Wasser und Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, wenig in Aether. Es schmeckt unangenehm, scharf, und ist ohne Wirkung auf Reagenspapier. Durch Er-

---

[1]) Chem. Gaz. 1858, p. 359; Jahresber. v. Kopp 1858, S. 331; 1859, S. 372; 1860, S. 337 u. 340; Compt. rend. T. XLVIII, p. 787; T. XLIX, p. 880; Chem. Centralbl. 1859, S. 497; 1860, S. 166; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 303; ausführlich in Annal. d. Chem. u. Pharm. Supplementbd. I, S. 151 u. 275.

[2]) Compt. rend. T. LI, p. 313; Chem. Centralbl. 1860, S. 969; Jahresber. v. Kopp 1860, S. 339; Annal. d. Chem. u. Pharm. Supplementbd. I, S. 311.

hitzen mit alkoholischer Lösung von Kalihydrat verwandelt es sich in Bernsteinsäure und Ammoniak:

$$\underbrace{C_4H_4 . C_4N_2}_{\text{Elaylcyanid}} + 8\,HO = \underbrace{C_8\,H_6\,O_8}_{\text{Bernsteinsäure}} + 2\,NH_3.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet es beim Kochen mit Salpetersäure oder concentrirter Salzsäure.

Das Elaylcyanid wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt; beim Zusammenreiben beider Körper in festem Zustande unter Aether vereinigen sie sich zu einer Verbindung, die aus kochendem Alkohol umkrystallisirt in perlartig glänzenden Tafeln erhalten wird. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_4 . Cy_2 + 4\,(AgO . NO_5)$ (Simpson[1]).

Elaylrhodanid, Schwefelcyanäthylen: $C_4H_4 . C_4N_2S_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Cy_2\end{matrix}\right\}S_4$ (Sonnenschein und Meyer[2]). Es entsteht bei der Einwirkung von Elaylchlorid auf Schwefelcyankalium. Die gemischten alkoholischen Lösungen beider Körper werden in verschlossenen Gefässen im Wasserbade erhitzt, wobei sich bald Chlorkalium ausscheidet:

$$C_4H_4Cl_2 + 2\,KC_2NS_2 = C_4H_4 . C_4N_2S_4 + 2\,KCl.$$

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Aus Alkohol krystallisirt, erscheint es in weissen glänzenden rhombischen Tafeln, aus kochendem Wasser in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln. Es schmilzt bei 90° C., erstarrt bei 83° C.; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Ausstossung eines zwiebelartig riechenden Dampfes. Es schmeckt scharf und brennend. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol oder Aether. Auch in verdünnter Salpetersäure löst es sich in der Wärme reichlicher als in Wasser. Beim Kochen mit Alkalien, Baryt oder Bleioxyd wird es unter Bildung von Schwefelmetallen zersetzt. Bei der Behandlung mit stärkerer Salpetersäure in der Wärme wird es in Disulfätholsäure, $2\,HO . C_4H_4 . S_4O_{12}$, verwandelt (H. L. Buff[3]).

Das Elayl erleidet noch verschiedene andere Zersetzungen, so kann es in den Kohlenwasserstoff C_4H_2 (Acetylen) übergeführt werden.

A. S.

Elaylverbindungen s. vorstehenden Artikel.

Elecampin (von *Elenium* oder *Helenium*) nennt Henry das aus *Inula campestris* erhaltene Satzmehl, welches aber identisch mit Inulin ist.

Electuarium oder Latwerge nennt man Gemenge von Pulver mit Honig oder Zuckersyrup von der Consistenz eines mehr oder weniger dicken Breies.

Eleëncephol, syn. **Cerebrol** (s. Bd. II, 2, S. 889).

---

[1]) Philosoph Transact. 1861; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 153.

[2]) Journ. f. prakt Chem. Bd. LXV, S. 257; Pharm. Centralbl. 1855, S. 615; Jahresber. v. Liebig 1855, S. 609.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 229; Jahresber. v. Liebig 1856, S. 597.

Elektricität, Elektrisch. Diese Namen bezeichnen zunächst nur eine Eigenschaft oder einen eigenthümlichen Zustand, welchen die Körper unter gewissen Bedingungen annehmen können, und der sich dadurch zu erkennen giebt, dass leichte oder doch leicht bewegliche Körpertheile angezogen, aber nach erfolgter Berührung gewöhnlich wieder abgestossen werden. Bei einem gewissen Grade der Stärke dieses Zustandes springt von dem elektrischen Körper auf nahe liegende Gegenstände ein knisternder Funke über, der unter günstigen Umständen auch bei Tage sichtbar ist und da, wo er einen Theil des menschlichen Körpers trifft, momentan ein Gefühl von Stechen bewirkt.

Das am längsten bekannte Mittel, einen Körper zu elektrisiren, d. h. denselben elektrisch zu machen, ist Reibung. Wird z. B. eine Stange von Siegellack mit trockenem Wollenzeuge oder reines und trockenes Glas mit Seidenzeug gerieben, so ziehen sie leichte Dinge, wie Papierschnitzel oder kleine Stückchen von Flittergold mit solcher Heftigkeit an, dass ihnen dieselben schon aus einiger Entfernung entgegenspringen. Zum Theile bleiben sie dann hängen, zum Theile werden sie sogleich wieder mit Gewalt abgestossen. Besonders geeignet zur Anstellung dieses Versuchs ist eine kleine höchstens zwei Linien dicke Kugel von Hollundermark oder eine Papierscheibe von 1 Zoll Durchmesser, die man an einem Seidenfaden frei aufgehängt hat. Sie wird bei Annäherung des elektrischen Körpers angezogen und sucht demselben nachzufolgen. Hat aber die Berührung wirklich stattgefunden, so scheint sie ihn zu fliehen und wird dadurch aus ihrer verticalen Lage abgelenkt.

Der elektrische Zustand ist bei den meisten Körpern nur von geringer Beständigkeit; bei keinem haftet er unveränderlich. Sein Auftreten oder Verschwinden ist übrigens von keinem wahrnehmbaren Einflusse auf ihre sonstige Beschaffenheit begleitet.

Manche Körper, wie Schellack oder Siegellack, auch trockenes Glas werden nur an den geriebenen Stellen elektrisch. Berührt man das elektrisch gewordene Schellack mit dem Finger, so verliert sich der elektrische Zustand, jedoch nur an der Berührungsstelle; eine Siegellack- oder Glasstange, die am einen Ende gerieben wird, kann daher ohne Nachtheil für ihre elektrische Beschaffenheit am anderen Ende mit der Hand gehalten werden. Diese Körper, wenn sie elektrisch sind, werden durch einmaliges Durchführen durch die Flamme einer Spirituslampe alsbald in den natürlichen Zustand zurückgeführt.

Um Metalle elektrisch machen zu können, muss man sie mit Handhaben von Schellack oder Glas versehen. An einer solchen Handhabe gehalten, wird eine Metallplatte, die man an irgend einer Stelle ihrer Oberfläche reibt, allenthalben elektrisch, gelangt aber, mit dem Finger berührt, alsbald wieder in den unelektrischen Zustand. Nähert man einer elektrischen Metallplatte einen andern noch unelektrischen Metallkörper, der aber ebenfalls mit einer Handhabe oder einem Fusse von Schellack versehen ist, bis zum Ueberschlagen des Funkens oder bis zur Berührung, so nimmt auch dieser Elektricität an, wiewohl nicht, ohne dass der erstere von der Kraft, womit er das Hollundermarkpendel anzog oder nach der Berührung abstiess, eingebüsst hat.

Aehnlich wie auf die Metalle lässt sich der elektrische Zustand

auch auf viele andere Körper übertragen; z. B. auf den menschlichen Körper, auf Wasser, feuchtes oder auch nur unvollkommen getrocknetes Holz, feuchte Erde u. s. w. Hat man eine Anzahl solcher Stoffe zu einem zusammenhängenden Systeme verbunden, so kann keiner von ihnen elektrisch werden, ohne dass nicht gleichzeitig alle übrigen dieselbe Beschaffenheit annehmen; Körper, welche fähig sind, an einem solchen Systeme Antheil zu nehmen, nennt man Leiter der Elektricität.

So oft ein Körper von seiner Elektricität anderen mittheilen muss, vermindert sich seine eigene elektrische Wirksamkeit, um so mehr, je grösser der Umfang des Leiters, womit er in Verbindung gesetzt worden ist. Verbindet man daher einen elektrisirten Leiter mit dem Erdboden, d. h. mit einem Leiter von vergleichungsweise unendlich grossem Umfange, so muss er seine ganze elektrische Wirksamkeit einbüssen. Die Erde wird zuweilen der allgemeine Ableiter genannt. Ein mit ihr in leitendem Zusammenhange stehender Leiter kann begreiflich nicht elektrisch gemacht werden.

Wird eine elektrische Metallplatte auf eine Harzscheibe oder trockene Glasscheibe, Fläche auf Fläche gelegt, und dann wieder abgehoben, so bemerkt man gewöhnlich keine Mittheilung von Elektricität. Findet die Berührung nur an einzelnen Punkten statt, hält man z. B. eine Ecke des Metalls wider die Harzscheibe, so findet Mittheilung statt, aber nur auf die berührte Stelle. Hat man umgekehrt das Harz in den elektrischen Zustand gesetzt und nähert man demselben die noch nicht elektrische Metallplatte, so kann selbst im günstigsten Falle nur die an dem Berührungspunkte haftende Elektricität auf das Metall übertragen werden, während an allen übrigen Stellen der Harzfläche die eigenthümliche Ursache der elektrischen Erscheinungen sich ungeschwächt erhält. Schellack und Glas sind also eben so untauglich, die Elektricität von anderen Körpern abzuleiten, wie die auf ihnen selbst vorhandene mitzutheilen. Aehnlich verhalten sich Schwefel, Seide, Wolle, Haare, Porcellan, Cautschuk, Guttapercha, Collodion, scharf ausgetrocknetes Holz und andere Körper mehr. Man nennt sie Nichtleiter oder richtiger schlechte Leiter.

Auch die atmosphärische Luft gehört zu den Nichtleitern, wie schon daraus hervorgeht, dass ein Leiter, von trockener Luft rings umgeben, einige Zeit im elektrischen Zustande verharren kann. In feuchter Luft dagegen verlieren alle Körper, selbst die schlechten Leiter sehr bald ihre elektrische Beschaffenheit. Der eigentliche Grund dieses Verhaltens ist indessen nicht sowohl darin zu suchen, weil die Luft durch Aufnahme von Wassergas leitender wird, sondern weil alle festen Körper, die einen mehr, die anderen weniger, die Eigenschaft besitzen, in feuchter Luft sich mit einer dünnen flüssigen Schicht zu bedecken, und dadurch sich in mehr oder weniger gute Leiter zu verwandeln. Holz zeigt diese Eigenschaft bekanntlich in sehr hohem, Glas und Seide in ziemlich bemerkbarem Grade. Diese Körper können daher in feuchter Luft die Elektricität nicht zurückhalten. Fette und Harze, vor allen das Schellack, auch Gummi elasticum, Collodion und Guttapercha besitzen nur geringe Fähigkeit, das Wasser aus der Luft anzuziehen, und halten daher die Elektricität besser zurück, als die meisten anderen Nichtleiter.

Ein Leiter, der nur von schlecht leitenden Stoffen umgeben ist,

heisst isolirt. Isolirte Leiter können den ihnen ertheilten elektrischen Zustand einige Zeit beibehalten, wiewohl ihre eigene Masse dabei ganz ohne Einfluss ist. Diejenigen Nichtleiter, welche das Verschwinden des elektrischen Zustandes am meisten hindern, nennt man Isolatoren. Schellak ist der beste Isolator; Siegellack und Guttapercha, auch geschwefeltes Cautschuk stehen wenig zurück. Porcellan und besonders Glas sind nur in trockener Luft brauchbar. Das Isolirungsvermögen des Glases und der Seide lässt sich dadurch verbessern, dass man sie mit Schellack oder Schellackfirniss überzieht. Um die Luft isolirender zu machen, muss sie mässig erwärmt und öfter gewechselt werden. Glühend heisse Gase leiten die Elektricität.

Den Ausdrücken: Leiter und Nichtleiter der Elektricität, liegt die Vorstellung zu Grunde, dass die elektrischen Erscheinungen von der Gegenwart eines eigenthümlichen sehr feinen, flüchtigen und gewichtslosen Stoffes abhängig seien, der die verschiedensten Grade der Dichtigkeit annehmen könne und dessen Theile ein mit ihrer Dichtigkeit zunehmende, schon auf die Entfernung wirksame, abstossende Kraft gegen einander ausüben. Der Name Elektricität, ursprünglich nur eine Eigenschaft bezeichnend, ist auf diesen hypothetischen Stoff übertragen worden. Die Körper sind die Träger oder die Behälter des elektrischen Fluidums. Viele derselben, die Leiter, vermag es mit erstaunlicher Leichtigkeit zu durchdringen, während es von anderen mehr und wieder von anderen fast ganz aufgehalten wird. Von allen ohne Ausnahme kann es aufgenommen werden, jedoch ohne irgend wahrnehmbaren Einfluss auf deren sonstiges natürliches Verhalten.

Die Elektricität, zu Folge der wechselseitigen Abstossung ihrer Theile, strebt sich nach allen Richtungen hin auszubreiten und geht daher auf alle Leiter über, welche ihr dargeboten werden, ähnlich wie eine elastische Flüssigkeit sich in einem System von Behältern, die durch Canäle verbunden sind, ausbreitet.

Ist das in einem Körper befindliche elektrische Fluidum durch nicht leitende Umgebungen gehindert sich fortzubewegen, so äussert sich die abstossende Kraft als Druck gegen den Leitungswiderstand Dieser Druck wird elektrische Spannung oder Tension genannt. Theile eines elektrischen Körpers, welche in der Richtung dieser Einwirkung beweglich sind, müssen sich, wenn die Spannung grösser ist als der Widerstand ihres Gewichtes, von einander entfernen; denn die von schlechten Leitern umgebene Elektricität ist gleichsam zwischen undurchdringlichen Wänden eingeschlossen, sie kann sich daher nicht bewegen, ohne den Raum, an welchen sie gefesselt ist, mit fortzureissen.

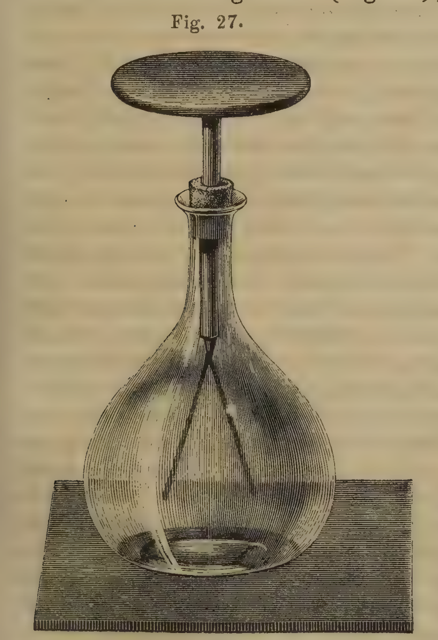
Man befestige zwei kleine Kugeln von Hollundermark mittelst Linnenfäden oder sehr feiner Metalldrähte dicht neben einander an einem isolirten Leiter, oder hänge dicht neben einer senkrechtstehenden Seitenfläche desselben einen zwei bis drei Zoll langen feinen Strohhalm, um eine feste Achse wie ein Pendel beweglich, auf. Sobald der Leiter elektrisch wird, entfernen sich die kleinen Pendel, welche gleichsam Bestandtheile desselben ausmachen, aus der lothrechten Lage, so weit, bis der Widerstand der Schwere mit der elektrischen Spannung im Gleichgewicht steht. Berührt man den Leiter mit einem andern, der ebenfalls isolirt ist, und vermindert dadurch die Dichte des vorhandenen elektrischen Fluidums, so vermindert sich auch der Ausschlag

der Pendel. Sie kehren ganz in die Ruhelage zurück, wenn man den Leiter an irgend einer Stelle mit dem Finger berührt. Die Grösse der Divergenz des Strohhalmpendels oder der beiden Hollundermarkpendel giebt also einen Anhalt zur Beurtheilung der Dichtigkeit der auf einem Körper angesammelten Elektricität.

Die Abstossung leichter, die Elektricität leitender Pendel, insbesondere die Divergenz zweier neben einander hängender Pendel gewährt aber auch ein bequemes Hülfsmittel, elektrische Zustände zu erkennen und selbst zu messen. Den Hollundermarkkügelchen sind zu diesem Zwecke dünne Stroh- oder Grashalme vorzuziehen. Einen noch höhern Grad von Empfindlichkeit erzielt man mit schmalen, zwei bis drei Zoll langen Goldblättchen, weil sie zu Folge ihres äusserst geringen Gewichtes der gegenseitigen Abstossung nur wenig Widerstand entgegensetzen. Jede solche Vorrichtung führt den Namen: Elektroskop, und wenn ein Winkelmaass damit verbunden ist, um die Grösse der Divergenz der Pendel zu messen: Elektrometer.

Ein Goldblattelektrometer von grosser Empfindlichkeit kann leicht auf folgende Art verfertigt werden. Ein Messingdraht von 1 bis 2 Linien Dicke wird am untern Ende keilförmig abgeschrägt, und an den dadurch erhaltenen Flächen werden die oberen Enden zweier Streifen aus echtem Blattgold, 2 bis 3 Zoll lang, $^3/_4$ Linien breit, angeheftet. Der Draht ist dem grösseren Theil seiner Länge nach mit einer dicken Schicht Schellack umgeben und durch einen gut anschliessenden Kork zur Hälfte in eine geräumige Digerirflasche von etwa einem Maass Inhalt luftdicht eingelassen (Fig. 27), so dass die Pendel im Inneren der Flasche sich befinden. Vor dem Einsetzen gebraucht man die Vorsicht, die Glaswände der Flasche zu erhitzen und die innere Luft mittelst eines trockenen Glasrohrs wiederholt auszuziehen, um die anhängende Feuchtigkeit möglichst zu entfernen. Am oberen, äusseren Ende trägt der Messingdraht eine Kugel oder besser eine kreisförmige Platte von drei Zoll Durchmesser und von demselben Metalle. Empfängt diese Platte Elektricität, so theilt sich dieselbe durch Leitung den Pendeln mit und diese stossen sich ab.

Fig. 27.



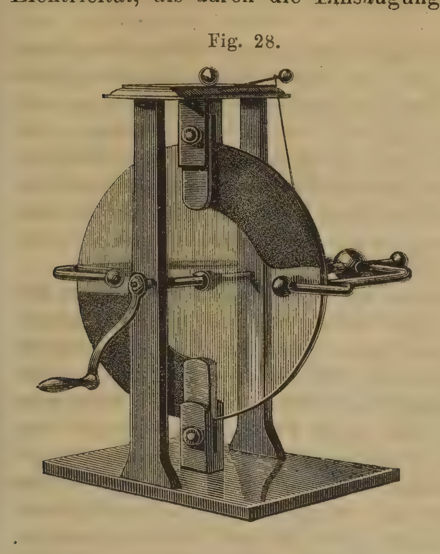
Stark gespannte Elektricität erkennt man schon an dem Ueberschlagen des Funkens auf irgend benachbarte Leiter. Dieses Phänomen tritt nämlich allemal ein, wenn die auf einem Körper angesammelte Elektricität eine so starke Spannung besitzt, dass der Leitungswiderstand der Luft nicht mehr gross genug ist, ihrem Bestreben, sich nach einer gewissen Richtung fortzubewegen, z. B. auf einen

nahe liegenden Körper überzutreten, das Gleichgewicht zu halten. Die Erfahrung lehrt, dass dieses Bestreben seine grösste Stärke besitzt, wenn der genäherte Körper bei gegebener Form ein Leiter ist und mit der Erde in ableitender Verbindung steht. Von einer Siegellackstange oder von einem Porcellanrohr, erstere mit Wollenzeug, letzteres mit einem trockenen seidenen Tuche unter mässigem Druck gerieben, erhält man zwar bei Annäherung eines Knöchels der Hand, schon sichtbare, knisternde Funken, jedoch immer nur von den Stellen, welche dem genäherten Leiter zunächst liegen. Wird dagegen der Knöchel der Hand einem mit Elektricität beladenen Leiter bis zum Ueberschlagen des Funkens genähert, so verliert der Leiter plötzlich alle oder fast alle Elektricität, womit er beladen war. Um recht deutliche und starke Funken zu erhalten, ist es daher nöthig, Leiter von grossem Umfange in den elektrischen Zustand zu versetzen. Dies geschieht auf bequeme Weise mittelst grosser Cylinder oder Scheiben von weissem, hartem, gut isolirendem Glas, die auf einem festen Gestelle um ihre Achsen gedreht und dadurch an fest liegenden Lederkissen, deren Oberfläche gewöhnlich mit Zink-Zinnamalgam bedeckt ist, gerieben werden. Empfehlenswerther ist es, das Leder mit Seidenzeug glatt zu überziehen, und auf diesem das Amalgam, mit sehr wenig Schweinefett gemengt, mittelst eines Falzbeins gleichförmig auszubreiten. Das Amalgam besteht nach den meisten Vorschriften aus 2 Thln. Quecksilber, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Zink, die man unter fleissigem Umrühren zusammen geschmolzen hat. Besser ist jedoch eine Zusammensetzung aus 65 Thln. Quecksilber, 24 Thln. Zinn und 11 Thln. Zink. Sie empfiehlt sich durch dauernd weiche Beschaffenheit und kräftige Wirksamkeit. Dabei schmutzt sie weniger und bedarf deshalb nur selten der Erneuerung.

Der Glasfläche ist ein isolirter metallischer Leiter (der Conductor) so nahe wie möglich gerückt, wodurch während der Umdrehung fortdauernd ein Theil der Elektricität des Glases auf das Metall überströmt und von diesem nach Erforderniss auch auf andere Leiter übertragen werden kann. Das Ueberströmen der Elektricität vom Glase auf den Conductor wird ungemein gefördert, wenn man die dem Glase zugewendete Seite des Conductors mit einer Reihe Spitzen, den sogenannten Saugspitzen versieht. Vorrichtungen dieser Art, die einen sehr wesentlichen Theil des zum Studium der Elektricitätslehre erforderlichen Apparats ausmachen, nennt man Elektrisirmaschinen (Reibungs-Elektrisirmaschinen). Zum gewöhnlichen Gebrauche sind die Scheibenmaschinen, als ausgiebiger, den Cylindermaschinen weit vorzuziehen. Die Fig. 28 zeigt eine zweckmässig ausgeführte und zum Gebrauche des Chemikers vollkommen ausreichende Scheibenmaschine. Sie besitzt zwei Reibzeuge, welche in unmittelbarer Verbindung mit dem Holzgestell stehen, das zugleich die Achse der Glasscheibe trägt. Jedes Reibzeug besteht aus zwei Kissen, zwischen denen die Scheibe gleitet und welche gegen diese mittelst einer Schraube gleichmässig angepresst werden, so dass das Reiben auf beiden Seiten des Glases unter mässigem Druck geschieht. Beide Reibzeuge müssen während des Betriebs der Maschine in gut leitender Verbindung mit der Erde stehen. Im Abstande von 90° von jedem Reibzeuge befinden sich die mit dem Conductor verbundenen Einsauger, welche nach der in der Zeichnung wieder gegebenen Einrichtung die Elektricität von den beiden geriebenen Seiten des Glases wegnehmen. Nöthig ist dies nicht,

auch gewinnt man durch diese Anordnung erfahrungsmässig nicht mehr Elektricität, als durch die Einsaugung nur von einer, und zwar der dem Conductor zugewendeten Seite des Glases erhalten werden kann. Zwischen jedem Reibzeuge und dem zugehörigen Einsauger ist die Scheibe auf beiden Seiten mit Wachstaffetstreifen, die an den Reibzeugen angenähet sind, bedeckt, um das vorzeitige Entweichen der Elektricität durch die Luft zu verhüten. Der Conductor wird von einem massiven starken Glasstabe getragen, der in der Verlängerung der Drehachse an dem Holzgestelle festsitzt. Der Conductor ist aus dünnem Messingblech verfertigt und hohl. Die Arme desselben, welche die Saugspitzen tragen, lassen sich ähnlich wie die Züge eines Fernrohrs aus- und einschieben. Es ist dies nöthig, um die Saugspitzen der Glasfläche so nahe wie möglich rücken zu können. Hervorragende Ecken und Kanten müssen an allen Theilen des Conductors sorgfältig vermieden werden. Die Wirksamkeit einer so eingerichteten Maschine kann bei 24 Zoll Durchmesser des Glases sehr kräftig sein. Sie hängt jedoch wesentlich von der Güte der Scheibe ab. Hartes, gut isolirendes (z. B. böhmisches) Glas ist unerlässlich, um ohne Beihülfe von Kohlenpfannen einen guten Effect erhalten zu können. Die Achse der Scheibe ist von Eisen. Die Reibekissen können auch bei fleissigem Gebrauch ohne Erneuerung des Amalgams Monate lang dienen, doch muss man sie gleich wie das Glas von Zeit zu Zeit von anhängendem Staube reinigen.

Fig. 28.



Wenn man ein einfaches, isolirtes Pendel von Hollundermark durch Berührung mit dem ersten Conductor der Maschine elektrisirt hat, so wird es von diesem Conductor so wie auch von dem geriebenen Glase abgestossen; von einer geriebenen Siegellackstange dagegen wird es angezogen. Hatte man es durch Berührung mit dem geriebenen Harze oder einer geriebenen Metallplatte elektrisch gemacht, so wird es von dem Siegellack abgestossen, aber von dem elektrischen Glase angezogen.

Noch im unelektrischen Zustande befindlich, wird das kleine Pendel von dem mit Pelz geriebenen Siegellack eben so gut wie von dem mit Amalgam geriebenen Glase angezogen. Nähert man aber beide elektrische Körper gleichzeitig von derselben Seite, so hindert einer die Wirkung des andern oder hebt sie wohl ganz auf.

Andere Körper, so viele und so verschiedenartige man durch Reiben in den elektrischen Zustand versetzen mag, zeigen sich entweder dem Glase oder dem Harze ähnlich. Ein durch Berührung mit ihm selbst elektrisch gewordenes Pendel wird jeder elektrische Körper

abstossen; wurde aber dem Pendel Elektricität schon zuvor mitgetheilt, so wird es von den einen angezogen, von den anderen abgestossen werden.

In der Wirksamkeit verschiedener elektrisirter Körper zeigt sich also ein bestimmter Gegensatz, der die Nothwendigkeit herbeigeführt hat, zwei ihrem Wesen nach entgegengesetzte elektrische Zustände, einen positiven (+) und negativen (—) zu unterscheiden. Die erstere Bezeichnung gilt für alle dem des geriebenen Glases ähnliche, die zweite für alle dem des geriebenen Harzes ähnliche elektrische Zustände. Diesen Zuständen entsprechend ist die Hypothese von dem Dasein zweier elektrischer Flüssigkeiten, der positiven Elektricität ($+ E$) und der negativen Elektricität ($— E$).

Der Gegensatz beider Zustände wird noch deutlicher in dem folgenden Versuche hervortreten. Man stelle zwei ganz gleiche Elektrometer mit Pendeln von Strohhalmen neben einander. Dem einen werde die Elektricität des Harzes mitgetheilt. Die Halme treten auseinander. Man füge von derselben Elektricität noch etwas hinzu; die Divergenz vermehrt sich und kann durch eine dritte Portion noch weiter vergrössert werden. Dem zweiten Elektrometer ertheile man den elektrischen Zustand des geriebenen Glases, so lange bis die Pendel in beiden Instrumenten gleich stark divergiren. Wird hierauf das eine Elektrometer dem andern so nahe gerückt, dass die auf beiden befestigten Metallplatten in Berührung kommen, so fallen die Pendel zusammen; zum Beweise, dass die vorher wirksamen Elektricitäten in demselben Augenblicke, in welchem sie in leitende Verbindung gelangen konnten, verschwunden sind. Hatte man beiden Instrumenten entweder nur den positiven oder nur den negativen elektrischen Zustand ertheilt, so bleiben sie bei der wechselseitigen Berührung elektrisch. Der positive und negative elektrische Zustand vernichten sich also beide wechselseitig, wenn beide zu gleicher Zeit und mit gleicher Stärke in Leitern von genau gleichem Umfange auftreten.

Wenn die auf zwei isolirten Leitern in gleicher absoluter Menge angehäufte Elektricität eine so starke Spannung besitzt, dass von einem zum andern schon vor der Berührung ein Funken überschlagen kann, so bezeichnet die Erscheinung desselben den Augenblick des Verschwindens beider elektrischer Zustände. Befand sich auf dem einen der beiden gleich grossen Leiter mehr Elektricität, als auf dem andern, so bleibt sie nach der Entstehung des Funkens mit sichtbarer Spannung zurück.

Da die beiden elektrischen Principe, für sich betrachtet, sich ganz gleich verhalten und ihre Verschiedenheit nur dann sichtbar wird, wenn beide in Wechselwirkung treten, so kann die Art des elektrischen Zustandes eines Körpers nur aus der Vergleichung erkannt werden. Es soll z. B. die Elektricität des mit Wolle geriebenen Schwefels geprüft werden. Man ertheile dem Hollundermarkpendel im Voraus Elektricität von bekannter Art, z. B. $+ E$, so dass bei Annäherung des geriebenen Glases Abstossung erfolgt; man wird finden, dass der Schwefel Anziehung bewirkt. Der Schwefel, durch Reiben mit Wolle, wird also negativ elektrisch.

Ein empfindlicheres Mittel, den elektrischen Zustand eines Körpers zu erforschen, besteht darin, dem Goldblatt-Elektroskop im Voraus

Elektricität von bekannter Art zu geben. Angenommen, es erhielt $+E$, und es zeigt sich ein entsprechender Ausschlag. Man nähere von oben den zu prüfenden Körper. Ist er gleichartig elektrisch, so vergrössert sich die schon vorhandene Divergenz, weil das im Elektroskop enthaltene Fluidum von dem des elektrischen Körpers abgestossen, sich nach den entferntesten Punkten seines leitenden Systems, nämlich nach den Pendeln zu begeben sucht und hier folglich stärker angehäuft wird. Ist er ungleichartig elektrisirt, so vermindert sich der Ausschlag, weil das im Elektroskop enthaltene Fluidum jetzt nach oben gezogen und dadurch aus dem Umfange der Pendel entfernt wird.

Wenn der von oben genäherte Körper im entgegengesetzten Sinne hinlänglich stark elektrisirt ist, so fallen bei einem gewissen Abstande desselben die Pendel ganz zusammen, gleich als wäre alle Elektricität fortgegangen. Entfernt man den elektrischen Körper, so kommt die ganze frühere Spannung wieder zum Vorschein. So lange der Körper nahe genug ist, um das Zusammensinken der Pendel vollständig bewirken zu können, kann das Fluidum des Elektroskops nicht abgeleitet werden. Dem Streben seiner Theile, sich nach beliebigen Richtungen fortzubewegen, ist also durch die Anziehung von aussen ein Gegengewicht gesetzt.

Die Elektricität, wenn sie auf die beschriebene Weise durch Wirkung aus der Ferne ihre freie Beweglichkeit verloren hat, wird **gebundene Elektricität** genannt.

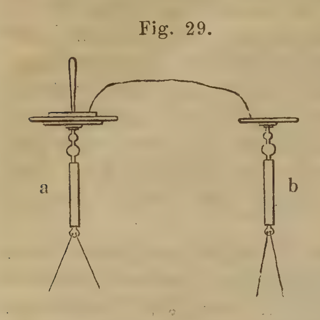
Dieser Zustand des Gleichgewichtes zwischen Attractionskraft und Repulsionskraft der Elektricität, unterscheidet sich von dem aus der Verbindung beider Principe hervorgehenden Gleichgewichtszustande wesentlich dadurch, dass er sogleich gestört wird, wenn man beide ungleichnamig elektrisirte Körper von einander entfernt, und dass, um das eine Fluidum vollständig zu binden, das andere im Ueberschusse vorhanden sein muss. Auch haben die Theile der gebundenen Elektricität das Vermögen, einander abzustossen, nicht verloren; nur kann es sich in keiner Weise äussern, wodurch Richtung und Stärke der gegenseitigen Anziehung geändert werden müsste. Man bringe den anziehenden elektrischen Körper unter das Elektroskop, so dass die darin enthaltene Elektricität herabgezogen und folglich in den Pendeln angehäuft und gebunden wird, so werden diese nicht zusammenfallen.

Die elektrische Bindung ist wechselseitig, d. h. weder von dem einen noch von dem andern der beiden einander gegenüberstehenden, entgegengesetzt elektrischen Körper kann durch einseitige Berührung mit dem Finger alle Elektricität abgeleitet werden. Sind beide Körper Leiter, so lässt sich durch abwechselnde Berührung bald des einen, bald des andern allmälig alle Elektricität entfernen. Denn da die vollständige Bindung des einen Fluidums ein mit dem Abstande zunehmendes Uebergewicht von anziehender Kraft auf der andern Seite erfordert, so muss sich stets auf der einen oder anderen Seite freie, d. h. ableitbare Elektricität vorfinden. Dieser frei bewegliche Theil ist um so beträchtlicher, je weiter beide Körper von einander abstehen.

Man stelle zwei Elektroskope *a* und *b* (s. f. S. Fig. 29) von gleicher Einrichtung neben einander. Dem einen ertheile man $+E$, dem andern $-E$ in geringerer Menge. Auf die Platte von *a* lege man eine

dünne Harzscheibe, auf diese eine zweite Metallplatte und verbinde sie mit der Platte von *b* mittelst eines isolirten Metalldrahts. War der elektrische Ueberschuss in *a* gross genug, so werden die Strohhalme von *b* zusammenfallen, aber gleichzeitig wird auch die Divergenz in *a* sich vermindern. Berührt man die Platte von *a* mit dem Finger, so verschwindet ihre freie Elektricität, dagegen treten die Pendel von *b* wieder auseinander. Entfernt man endlich die auf der Harzscheibe liegende Metallplatte, so bildet sich auch im Elektroskope *a* wieder ein Ausschlag, nur geringer als im Anfange.

Fig. 29.



Man bemerkt, dass die Pendel des Elektroskops, auch wenn dieses ganz frei von Elektricität war, bei der Annäherung eines elektrischen Körpers auseinander gehen. Die Elektricität, deren Gegenwart in den Pendeln hierdurch angezeigt wird, konnte nicht mitgetheilt sein, denn die Divergenz tritt ein, lange bevor ein Funke überspringen konnte, auch verschwindet sie in trockener Luft spurlos, so wie der elektrische Körper wieder entfernt wird. Nähert man denselben von oben, so erweist sich jene in den Pendeln wirksame Elektricität als die gleichnamige. Sie fliesst ab und die Strohhalme fallen zusammen, wenn das Elektroskop ableitend berührt wird. Aber nicht alle Elektricität konnte hierdurch abgeleitet werden; denn entfernt man den elektrischen Körper, nachdem die Verbindung mit der Erde wieder unterbrochen ist, so entsteht ein neuer Ausschlag, doch jetzt durch Elektricität entgegengesetzter Art bewirkt. Durch die Annäherung des elektrischen Körpers muss also gleichnamige elektrische Flüssigkeit zurückgedrängt, ungleichnamige angezogen und gebunden worden sein.

Da nun vorher weder die eine noch die andere im leitenden Systeme des Elektroskops bemerkbar war, so müssen sich beide in ihrer Verbindung als neutrales Elektricum vorgefunden haben, und weiter folgt, dass diese Verbindung durch die Wirksamkeit der freien Elektricität schon aus der Entfernung getrennt werden kann. In der That entspricht auch das quantitative Verhältniss beider entwickelten Elektricitäten dieser Vorstellung.

Man verbinde zwei ganz gleiche Elektrometer mittelst eines ziemlich langen und isolirten Drahtes zu einem einzigen leitenden Systeme und nähere nur dem einen derselben einen mit freier, z. B. positiver Elektricität behafteten Körper; sogleich werden beide das Dasein freier Elektricität anzeigen. Man hebe ihre Verbindung auf und entferne dann den elektrischen Körper. Beide Instrumente erscheinen nunmehr mit gleichen Mengen Elektricität behaftet. Aber dasjenige, dem der elektrische Körper zunächst stand, ist negativ, das entferntere positiv oder gleichartig elektrisirt. Stellt man ihre Verbindung von Neuem her, so fallen die Pendel zusammen.

Man kann sich leicht überzeugen, dass jeder Leiter der Elektricität im gewöhnlichen Zustande beide Fluida im Gleichgewichtsverhältnisse enthält. Freie Elektricität, wo sie sich vorfindet, zersetzt je nach ihrer Menge und der Grösse des Abstandes einen mehr oder weniger

grossen Theil des in den Leitern der Umgebung enthaltenen neutralen Elektricums. Ungleichnamiges Fluidum wird angezogen und gebunden, eine verhältnissmässige Menge des gleichartigen abgestossen, und wenn es die leitende Verbindung gestattet, in die Erde getrieben. Die hierdurch bewirkte Störung des natürlichen Gleichgewichtszustandes nennt man elektrische Vertheilung,

Die vertheilende Kraft mindert sich bei zunehmender Entfernung. Die Grenzen, bis zu welchen hin ein elektrischer Körper noch einen wahrnehmbaren vertheilenden Einfluss äussert, nennt man seinen Wirkungskreis oder auch seine elektrische Atmosphäre.

Erst durch die Kenntniss des Gesetzes der Vertheilung wird man in den Stand gesetzt, von einer elektrischen Erscheinung, die unter allen zuerst auffällt, nämlich der Anziehung leichter unelektrischer Körpertheile, genügende Rechenschaft zu geben; denn wohlbekannte Thatsachen stehen mit der Annahme, dass die wägbare Materie an und für sich von der elektrischen Materie angezogen werden könne, im Widerspruch.

Die Erklärung hat aber keine Schwierigkeit mehr, nachdem man weiss, dass jeder Leiter in der Umgebung eines elektrischen Körpers durch die vertheilende Kraft mit ungleichnamiger Elektricität behaftet wird. In der That werden, unter übrigens gleichen Umständen, solche Stoffe am stärksten angezogen, bei welchen das gleichartige Fluidum am weitesten zurückgedrängt werden konnte. So bemerkt man, dass das an einem Seidenfaden hängende Hollundermarkkügelchen nach erfolgter Berührung weit stärker abgestossen wird, als es vorher angezogen wurde, weil seine Elektricitäten durch die vertheilende Kraft nur um einen geringen Abstand (den Durchmesser der kleinen Kugel) von einander getrennt werden konnten, folglich die Anziehung und Abstossung in der Stärke nur wenig verschieden sind. Berührt man das Kügelchen in der Nähe des elektrischen Körpers mit dem Finger und leitet man dadurch die vertheilte gleichartige Elektricität ab, so findet augenblicklich eine sehr starke Anziehung statt. Aus demselben Grunde wird Hollundermark, an einem die Elektricität leitenden Linnenfaden aufgehängt, weit stärker angezogen, als wenn es an einem Seidenfaden befestigt ist.

Je schlechter ein Körper leitet, um so weniger leicht können die in ihm vorhandenen Elektricitäten getrennt und von einander entfernt werden. Eine Schellackkugel, pendelartig aufgehängt, bleibt daher innerhalb des Wirkungskreises einer nicht sehr intensiven elektrischen Kraft ganz unbeweglich. Hat man aber den kleinen Körper zuvor elektrisch gemacht, oder umgiebt man denselben mit Goldschaum, so folgt er dem elektrischen Einflusse.

Ist der anziehende Körper gleich wie der angezogene ein Leiter, so vereinigt sich die angezogene Elektricität im Augenblicke der Berührung mit einem entsprechenden Theile ihres Gegensatzes; beide Körper, hierdurch gleichartig elektrisch geworden, müssen sich daher abstossen. Nichtleiter gestatten den Uebergang ihrer Elektricität zu der ungleichartigen der angezogenen Körpertheile nur schwierig; die Abstossung erfolgt daher oft langsamer, zuweilen gar nicht.

Dem Ueberspringen des Funkens auf nicht elektrische Körper geht stets eine elektrische Vertheilung vorher. Sein Uebergang ist also in diesem wie in dem früher betrachteten Falle zweier entgegengesetzt

geladenen Leiter, ein sichtbares Resultat der gewaltsamen Vereinigung beider elektrischer Stoffe durch eine trennende Luftschicht. Hiermit übereinstimmend ist die bekannte Erfahrung, dass Nichtleiter nur einer sehr stark gespannten Elektricität gegenüber, und selbst dann nur schwierig, den Funken aufnehmen, und dass derselbe unter übrigens gleichen Umständen um so leichter übergeht, je vollkommener und grösser der Leiter ist, den man dem Einflusse eines elektrischen Körpers aussetzt. Ein kleiner isolirter Leiter erhält weit schwächere Funken, weil die gleichartige Elektricität in demselben nicht weit genug zurückgedrängt werden kann, um ihre Einwirkung auf die ungleichartige, von der sie getrennt wurde, ganz zu verlieren. Es ist übrigens einleuchtend, dass nach der Entwickelung des Funkens in dem einen Leiter eben so viel Elektricität und von derselben Art frei geworden sein muss, als in dem andern in den Gleichgewichtszustand versetzt wurde.

Auf dem Gesetze der Vertheilung beruhen mehrere theils für das Studium der Elektricität, theils für die Anwendung derselben sehr werthvolle Geräthschaften; unter welchen insbesondere hervorzuheben: der Condensator, das Elektrophor, die Franklin'sche Tafel, die Leydener Flasche und elektrische Batterie.

Der Condensator wird gebraucht, um Elektricitäten, die zwar in reichlicher Menge vorhanden, aber von so geringer Dichtigkeit sind, dass sie unmittelbar auf das Elektroskop gar keinen oder doch nur einen wenig bemerkbaren Eindruck hervorbringen, zu verdichten und dadurch ihre Spannungswirkungen zu verstärken.

Diese Geräthschaft besteht im Wesentlichen aus zwei kreisrunden Metallplatten, gewöhnlich Messingplatten, von etwa 3 Zoll Durchmesser, mit abgerundetem Rande. Sie sind auf der einen Seite vollkommen eben gedreht und geschliffen und mit einem dünnen recht gleichförmig aufgetragenen Ueberzuge von Schellackfirniss bekleidet. Die eine Platte kann auf dem Elektroscope selbst aufgeschraubt sein, die andere ist mit einem isolirenden Stiel von Schellack versehen. Legt man beide mit den gefirnissten Flächen aufeinander und berührt die eine derselben einige Augenblicke mit der zu prüfenden Elektricitätsquelle, während die andere in leitender Verbindung mit dem Erdboden steht, isolirt man sodann beide Platten, während sie noch aufeinander liegen, und hebt die eine von der andern ab, so zeigen sie entgegengesetzte elektrische Zustände. Diese entgegengesetzten Ladungen sind, verglichen mit der Dichtigkeit in der Elektricitätsquelle, um so stärker, je dünner und gleichförmiger der Firnissüberzug, und je grössere Sorgfalt auf das Abschleifen der Platten verwendet worden ist.

Der Grund dieses Verhaltens ist leicht verständlich. Wird einer der Platten Elektricität mitgetheilt, so wirkt diese durch die trennende Harzschicht vertheilend auf die andere Platte. Steht nun die letztere in Verbindung mit der Erde, so wird das frei gewordene gleichnamige Fluidum abgeleitet, das ungleichartige gebunden. Zugleich aber fixirt sich auch die der ersteren Platte zugeführte Elektricität grösstentheils, und ihr Repulsionsvermögen gegen die noch zuströmende gleichartige nimmt in demselben Verhältnisse ab. Bei fortdauernder Verbindung mit der Elektricitätsquelle werden daher neue Mengen des gleichartigen Fluidums aufgesaugt, die sich ähnlich wie die zuerst übergetretenen Antheile verhalten, d. h. die Menge der auf beiden Platten gebundenen Elektricität nimmt mehr und mehr zu. Die hieraus hervorgehende

elektrische Anhäufung würde ohne Grenzen sein, wenn nicht die trennende Harzschicht, sei ihre Dicke auch noch so gering, einen Ueberschuss von Elektricität auf der Condensatorplatte nöthig machte, um auf der andern eine vollständige Bindung zu erzielen. Das Maximum der Ladung wird daher erreicht sein, sobald die Spannkraft der freien Elektricität auf derjenigen Condensatorplatte, welche mit der Quelle in Verbindung steht, mit der Spannkraft der zuströmenden Elektricität ins Gleichgewicht getreten ist; oder sobald jene genau so viel freie Elektricität enthält, als sie ohne den Einfluss der andern Condensatorplatte aus der Quelle hätte aufnehmen können. Trennt man beide Platten, so wird die gegenseitige Einwirkung ihrer Elektricitäten unterbrochen, und diese verbreiten sich, jede über ihr leitendes System, nach den gewöhnlichen für freie Elektricität geltenden Gesetzen.

Aus der vorstehenden Erklärung geht hervor, dass die Verdichtung der Elektricität, welche mit einem Condensator erhalten werden kann, in geradem Verhältnisse zur Dichtigkeit der Quelle steht, oder dass die erstere ein Vielfaches der letzteren ist. Ein und derselbe Condensator kann daher um so stärker geladen werden, je höher der Grad der Dichtigkeit in der Elektricitätsquelle beim Schlusse des Versuchs ist.

Eine Combination von zwei Condensatoren, von welchen der eine durch die Elektricitätsquelle, der andere durch den ersten geladen wird, führt den Namen Duplicator. Derselbe erlaubt, die geringsten Spuren freier Elektricität zu sammeln und zu verdichten, wird aber gegenwärtig nur selten angewendet.

Elektrophor ist der Name einer Geräthschaft, die in manchen Fällen ein nützliches Hülfsmittel bietet, um einen Elektricitätsquell von zwar mässiger aber ziemlich unveränderlicher Stärke während einiger Zeit zur Verfügung zu haben.

Das Elektrophor besteht aus drei wesentlichen Theilen, dem Kuchen, einer dünnen Platte aus Harz oder einer andern nicht leitenden Substanz; der Form oder dem Teller, einer Metallplatte mit hervorstehendem Rande, in welche der Kuchen eingelegt oder eingegossen ist, und endlich dem Deckel, einer Metallscheibe mit isolirender Handhabe, welche auf den Kuchen gesetzt wird, und deren Durchmesser kleiner sein muss, als der des letzteren.

Wenn man den Harzkuchen mit Katzenfell oder Fuchsschwanz reibt und nachher den Deckel auflegt, so erhält sich die ihm ertheilte elektrische Beschaffenheit lange Zeit, in trockener Luft Monate lang. So oft man während dieser Zeit Deckel und Form zugleich berührt und dann den ersteren abhebt, ist derselbe positiv elektrisch geworden, und man kann daraus einen Funken ziehen. Man erhält Elektricität und selbst den Funken auch durch einseitige Berührung des Deckels, aber seine Intensität ist gewöhnlich weit geringer. Diese wiederholten positiv elektrischen Ladungen des Deckels erklären sich leicht aus der Atmosphärenwirkung der über den Harzkuchen verbreiteten negativen Elektricität.

Man weiss, dass Harz und zumal eine dünne Scheibe aus dieser Materie gebildet, die durch Reiben darin entwickelte — E sehr fest hält und dass ihr dieselbe, selbst bei der Berührung mit den vollkommensten Leitern, nicht leicht entzogen werden kann. Bedeckt man daher den Kuchen mit einer isolirten Metallscheibe, und hebt dieselbe isolirt wieder ab, so wird sie in trockener Luft kaum eine Spur

von Elektricität aufgenommen haben. Gleichwohl hatte die Elektricität des Harzes vertheilend darauf gewirkt; + E wurde angezogen, — E abgestossen und also in freien Zustand gesetzt; allein indem man den Deckel an seiner isolirenden Handhabe abhebt, verbinden sich die getrennten Elektricitäten wieder und kehren in den natürlichen Zustand zurück.

Wurde dagegen die abgestossene — E des Deckels durch die Berührung mit dem Finger entfernt und dann erst der Deckel gehoben, so wurde die vorher gebundene + E frei, und wirkte als solche auf das Elektrometer oder konnte einen Funken geben oder zu irgend sonst einem Zwecke verwendet werden. Da von dem Harze direct zu der Metallplatte nichts übergeht, so sieht man leicht, warum dieser Versuch ohne bemerkliche Aenderung im Resultate sehr oft wiederholt werden kann. In der That müsste das Elektrophor, bei richtigem Gebrauche, seine Kraft auf noch so lange Zeit hin ungeschwächt erhalten, wenn nicht die durch Reiben aus dem Harze erregte Elektricität durch Berührung mit der Luft nach und nach weggenommen würde. Das Bestreben der Elektricität, durch die Luft zu entweichen, ist sehr gering, so lange die — E des Kuchens und die + E des Deckels sich wechselseitig binden und dadurch ihre Wirksamkeit nach aussen aufheben. In diesem Zustande und an einem trockenen Orte aufbewahrt, muss sich daher das Elektrophor lange Zeit brauchbar erhalten, d. h. ohne dass das Reiben des Kuchens wiederholt zu werden braucht.

Die Theorie des Elektrophors ist soweit sehr einfach; um nun aber auch den Nutzen und Einfluss des Tellers einsehen zu können, muss man noch einige andere Erfahrungssätze zu Hülfe nehmen. Es ist bekannt, dass die elektrische Atmosphärenwirkung sich nach allen Richtungen hin äussert und durch Nichtleiter fortpflanzt. Legt man demnach eine recht dünne und ebene Harzscheibe auf eine Metallfläche von ähnlicher Beschaffenheit, die mit dem Boden leitend verbunden ist, und streicht das Harz mit einem Fuchsschwanz, so muss die erregte — E sogleich die natürlichen Elektricitäten des Metalls vertheilen. Seine — E fliesst ab, seine + E wird gebunden und wirkt ihrerseits bindend auf die — E an der Oberfläche. Die letztere wird hierdurch gleichsam in das Innere der Harzmasse gezogen, und verliert einen grossen, bei sehr dünnen Harzscheiben sogar den grössten Theil ihrer Thätigkeit nach aussen. Die Folge ist, dass durch Reiben neue Elektricitätsmengen erzeugt und auf dem Kuchen, weit über diejenige Grenze hinaus, welche man ohne Beihülfe einer Metallunterlage zu erreichen vermag, angehäuft werden können. Allein diese Elektricität befindet sich auf dem Elektrophor grösstentheils im gebundenen Zustande und wirkt deshalb auf das Elektrometer direct viel weniger stark, als der damit geladene und abgehobene Deckel. Hierin liegt auch der Grund, warum einem gut geriebenen Kuchen nur dann, wenn man ihn von seiner Unterlage trennt, scharfe und lange Funken entzogen werden können.

Man wird jetzt verstehen, weshalb der einseitig berührte Deckel nur mässig stark mit Elektricität beladen werden kann, denn nur die auf dem Kuchen noch frei vorhandene — E kann unmittelbar vertheilend darauf einwirken. Berührt man aber Form und Deckel gleichzeitig, so dass beide gleichsam einen einzigen Leiter bilden, so richtet sich das Uebergewicht der vertheilenden Kraft gegen den Deckel, weil

dieser der auf der Harzfläche angehäuften — E ungleich näher liegt als die Form. So kommt es, dass gleichzeitig mit der — E des Deckels auch der grösste Theil der vorher gebundenen + E der Form frei wird, und dass, wenn man einen Finger auf die Form setzt und mit einem andern den Deckel berührt, beide Principe zu einander übergehen und in der Hand die Empfindung eines mässigen elektrischen Schlages hervorrufen. Steht die Metallform auf dem Tische und dadurch in leitender Verbindung mit der Erde, so findet bei der blossen Berührung des Deckels dieselbe Ausgleichung statt, nur ist eine längere Zeit dazu erforderlich. In Folge des ungleichen Abstandes der elektrisirten Harzfläche von der oberen und unteren Metallscheibe kann jedoch nicht alle in der unteren gebundene + E nach erfolgter Verbindung beider Scheiben frei werden und fortgehen, oder die Unterlage kann nicht ganz und gar in den natürlichen Zustand zurücktreten, weil man die — E des Kuchens mit der + E des Deckels nicht in demselben Punkte vereinigt voraussetzen darf. Ein mehr oder weniger grosser Antheil + E müsste also stets in der Form gebunden bleiben. Die Erfahrung lehrt aber, dass dies bei guten Elektrophoren nicht nur nicht der Fall ist, sondern dass sogar nach stattgefundener Berührung beider Metallbelegungen die untere mit — E behaftet ist.

Den Grund dieses Verhaltens haben wir in dem sonderbaren Umstande zu suchen, dass eine durch Reiben elektrisirte Harzplatte auf der nicht geriebenen Fläche die entgegengesetzte elektrische Beschaffenheit annimmt. Der Kuchen des Elektrophors erhält demzufolge auf der unteren mit der Form in Berührung stehenden Fläche positive Elektricität, deren Wirkung jedoch wegen des überwiegenden Einflusses der — E auf der Oberfläche, unter gewönlichen Umständen nicht bemerkbar wird. Dieses Uebergewicht der — E hört auf, so wie man dieselbe durch die + E des Deckels beschäftigt. Alsbald gewinnt die + E des Kuchens den eigenthümlichen Charakter der auf einem Nichtleiter vorhandenen freien Elektricität, d. h. sie zeigt eine ihrer Stärke entsprechende Atmosphärenwirkung; sie stösst daher die + E der Form ab und bildet einen verhältnissmässigen Theil von deren — E.

Der Teller des Elektrophors kann aus Messing, Zink oder Zinn oder auch aus Holz bestehen, welches dann mit Metallfolie belegt sein muss. Ein hervorstehender Rand ist nur dann nothwendig, wenn, wie es allerdings gewöhnlich geschieht, die harzige geschmolzene Masse eingegossen wird. Dieser Rand darf über den 2 bis 3 Linien dicken Kuchen nicht hervorstehen. Bevor der letztere nach dem Eingiessen noch völlig erkaltet ist, wird der Deckel in der Mitte aufgelegt und mässig angedrückt.

Damit bei dem Abheben des geladenen Deckels der Funke nicht zu dem Rande der Form überspringe, lässt man zwischen beiden ringsum einen freien Raum von wenigstens einem Zoll Breite. Bei den so verfertigten Elektrophoren ist nun allerdings eine sehr innige Berührung der Harzflächen mit ihren Metallbelegungen hergestellt, allein da der Kuchen an seiner Unterlage festhängt und da das Ausdehnungsvermögen beider sehr verschieden ist, so sind sie ungemein leicht der Zerstörung unterworfen. Schon der Transport aus einem kalten in ein warmes Zimmer ist nicht selten der einzige Grund des Zerspringens, wo nicht eines völligen Zerbröckelns des Harzkuchens. Um diesem Uebelstande so viel wie möglich vorzubeugen, sucht man

dem Schellack, der übrigens wegen seines vollkommneren Isolirungsvermögens jedem anderen Harze vorzuziehen ist, durch Beimischung von gemeinem Harz, Terpentin oder Wachs etwas mehr Geschmeidigkeit zu geben.

Empfehlenswerther sind die gepressten Elektrophore, für deren Verfertigung Pfaff in Gehler's Wörterbuch[1]) eine Vorschrift giebt. — Auf einer vollkommen ebenen und polirten Marmorplatte wird Zinnfolie, etwas grösser als der Kuchen des Elektrophors werden soll, ausgebreitet; darauf setzt man einen ebenfalls mit Stanniol umwickelten Ring von Blei oder Holz und giesst in diese Form die flüssige Harzmasse. Nachdem dieselbe etwas erkaltet, aber noch nicht hart geworden ist, wird sie mit einem Stanniolstreifen bedeckt, und auf diesen eine zweite vollkommen ebene Platte von Marmor oder Spiegelglas gelegt und mit Gewichten so beschwert, dass alle Unebenheiten der Harzoberfläche verschwinden. Der so erhaltene Harzkuchen hängt an der Zinnfolie nicht an, oder lässt sich doch leicht davon ablösen. Er hat überdies den Vorzug, auf beiden Seiten gebraucht werden zu können, und ist der Gefahr, durch die ungleiche Ausdehnung des Tellers Risse zu bekommen, nicht ausgesetzt. Es versteht sich übrigens von selbst, dass seine Wirksamkeit nur dann recht kräftig ist, wenn Unterlage und Deckel vollkommen ebene Oberflächen erhalten. Sehr bequem eignet sich zur Erreichung dieses Zweckes Spiegelglas, das mit Stanniol sehr sorgfältig überzogen ist. Ein Deckel dieser Art muss am Rande durch einen abgerundeten zinnernen Ring, der frei darauf liegt und den Rand einschliesst, gegen das Ausströmen von Elektricität gesichert werden. — Als Composition für den Harzkuchen nimmt Böttger 5 Thle. Schellack, 5 Thle. Mastix, 2 Thle. venetianischen Terpentin und 1 Thl. Marineleim (einer aus Schellack, Steinkohlentheer und Cautschuk bestehenden Masse, s. Bd. IV, S. 363). Das Gemenge wird bei vorsichtigem Feuer zusammengeschmolzen, so dass sich beim Ausgiessen keine Blasen auf der Oberfläche des Kuchens bilden. Pfaff empfiehlt eine Mischung aus 8 Thln. Kolophonium, 1 Thl. Schellack und 1 Thl. venetianischen Terpentin. Isolirender aber auch theurer ist Schellack mit nur 10 Proc. Terpentin vermischt. Ganz reines Schellack ist schwierig zu einer Scheibe von genügend ebener Beschaffenheit zu verarbeiten. An der Stelle des Harzkuchens hat man auch versucht ebene und polirte Glasplatten anzuwenden. Statt der Harzkuchen kann man ausgespannte Platten von Guttapercha, vulcanischem Cautschuk oder Schönbein's elektrischem Papier (vegetabilischem Pergament) nehmen; sehr geeignet sollen die Scheiben von gehärtetem Cautschuk (*C. durc*) oder gehärteter Guttapercha sein, wie sie im Handel jetzt vorkommen. Sie werden auf ähnliche Art wie die Scheibe einer Elektrisirmaschine, durch Reiben mit Zinn- oder Zinkamalgam elektrisirt, können aber nur in ganz trockener Luft mit Erfolg gebraucht werden.

Auch durch Paraffin, Guttapercha und gehärtetes Cautschuk hat man die spröde Harzmasse zu ersetzen gesucht, jedoch ohne ganz befriedigenden Erfolg. Das gehärtete Cautschuk kommt hinsichtlich seiner Wirksamkeit dem Schellack am nächsten, steht aber hinter demselben, was das Isolirungsvermögen betrifft, bemerkbar zurück.

Noch bleibt hervorzuheben, dass, um mit einem gegebenen Elek-

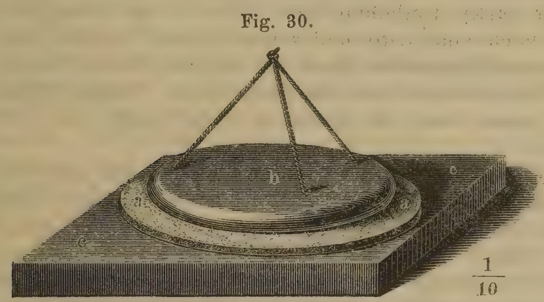
---

[1]) Bd. III, S. 733.

trophor ein Maximum der Wirkung erhalten zu können, nicht nur der Kuchen ganz trocken sein, sondern auch der Katzenpelz, womit er gerieben, oder der Fuchsschwanz, womit er gepeitscht werden soll, zuvor erwärmt werden muss. Endlich ist es nöthig, den geladenen Deckel parallel abzuheben, denn kommt er mit der Harzfläche nur an einem Punkte in Berührung, so treten gewöhnlich die condensirende und condensirte Elektricität zu einander über, wodurch nicht nur die Ladung verloren geht, sondern auch die Kraft des Elektrophors ungemein geschwächt wird.

Bei häufig wiederholtem Gebrauche des Elektrophors wird die zur jedesmaligen Ladung erforderliche Berührung von Deckel und Form unbequem. Man pflegt deshalb eine solche Anordnung zu treffen, wodurch beide Belegungen von selbst in metallische Verbindung treten, die nur bei dem Abheben des Deckels unterbrochen wird. Dies geschieht mittelst eines schmalen Stanniolstreifens, der die Form mit der Oberfläche des Kuchens verbindet und darauf festgeklebt ist, oder noch zweckmässiger, indem man in der Mitte des Kuchens eine kleine Oeffnung anbringt, um dieselbe herum, auf $1/2$ Zoll Abstand das Harz mit Stanniol belegt, und diese Metallverbindung nach unten fortführt. Fig. 30 giebt die Abbildung eines Elektrophors, dessen Kuchen *a* auf einem mit Zinnfolie überzogenen Brette *c* nur lose aufliegt. Die Deckelplatte wird mittelst drei daran befestigter Seidenschnüre abgehoben.

Fig. 30.



Die Franklin'sche Tafel ist ein elektrischer Verdichtungsapparat ähnlich dem Condensator; eine dünne Glasscheibe, auf beiden Seiten, bis etwa 2 Zoll vom Rande abstehend, mit Zinnfolie belegt. Diese Zinnbelegung auf beiden Seiten vertritt die Stelle der Metallplatten, das Glas die Stelle der isolirenden Harzschichten des Condensators. Es ist nun leicht verständlich, dass die Franklin'sche Tafel unter denselben Bedingungen wie der Condensator geladen werden kann. Weil aber das Glas den auf beiden Seiten sich anhäufenden Elektricitäten, welche fortdauernd zu einander überzugehen trachten, einen weit grösseren Widerstand entgegensetzt, als es die dünnen Harzüberzüge des Condensators vermögen, so kann man mit der Franklin'schen Tafel Elektricitäten von ursprünglich schon beträchtlicher Dichtigkeit, wie die des Conductors einer Elektrisirmaschine, bis zu der bei dem Condensator angegebenen Grenze noch weiter verdichten. Mittelst dieser Geräthschaft vergrössert man also nicht die Spannung der freien Elektricität, sondern vermehrt nur die Grösse der elektrischen Massen, welche zu einander übertreten, sobald ihnen von der einen Metallbelegung zur andern ein leitender Uebergang geboten wird. Wenn die eine Belegung der Franklin'schen Tafel mit dem Conductor der Maschine in Berührung steht, während die andere gut abgeleitet ist, so findet gewöhnlich nach einigen Umdrehungen, bevor noch eine der Kraft der

Maschine entsprechende Ladung sich bilden konnte, die Selbstentladung statt, d. h. die beiden angehäuften Elektricitäten bahnen sich um den freien Glasrand herum einen Weg zur Wiedervereinigung. Um diesem Nachtheil möglichst vorzubeugen, muss man den nicht belegten Rand des Glases gross und durch Bestreichen mit dickem Schellackfirniss gut isolirend machen. Gewöhnlich treten bei der Entladung die beiden angehäuften Elektricitäten, selbst wenn die Belegungen einen Augenblick in metallischer Verbindung standen, nicht vollständig zu einander über. Das Bestreben beider Principe, einander so nahe wie möglich zu kommen, bewirkt nämlich, dass sie sich während der Ladung nicht sowohl in den Metallbelegungen als vielmehr in den Glasflächen darunter ansammeln. Die metallische Hülle mit dem Glase in inniger Berührung, dient dann gleichsam nur, um im Augenblicke der Verbindung beider Belegungen den gleichzeitigen Abfluss der Elektricität von allen Punkten, wo sie sich eingenistet hatte, zu vermitteln. Der Rücktritt beider Flüssigkeiten aus dem Glase geht gleichwohl nicht ohne Widerstand vor sich, und so erklärt es sich, dass die vollständige Entladung eine gewisse messbare Zeit erfordert, während der die Stanniolflächen in leitendem Zusammenhange bleiben müssen. Daher findet man fast immer, dass nach der ersten Entladung noch eine zweite schwächere und zuweilen selbst noch eine dritte und vierte erhalten werden kann. Man nennt diesen zurückbleibenden Theil der ursprünglichen Ladung den elektrischen Rückstand oder das Residuum. Seine Grösse nimmt merklich zu, wenn man die geladene Tafel einige Zeit sich selbst überlässt.

Die Leydener oder Verstärkungs-Flasche ist nur eine veränderte, für den Gebrauch bequemere Form der Franklin'schen Tafel. Ein Glasgefäss von dünnem Glase und weiter Oeffnung, z. B. ein Zuckerglas, wird innen und aussen bis zu 2 Zoll vom oberen Rande abstehend mit Zinnblatt (Stanniol) bekleidet. Den unbelegt bleibenden Glasstreifen bestreicht man, um ihn möglichst isolirend zu machen, mit Schellackfirniss. Vom Boden der Flasche erhebt sich bis zu einigen Zollen über den Rand derselben ein dicker Metalldraht, der oben mit einem Knopfe versehen ist; sein Zweck ist, die leitende Verbindung mit der innern Belegung zu erleichtern. Die Grösse einer Leydener Flasche, oder richtiger die Grösse des metallischen Ueberzugs, richtet sich nach der Kraft der Elektrisirmaschine. Mittelst kräftig wirkender Maschinen können Flaschen von 10 und mehr Quadratfuss Belegung durch wenige Umdrehungen vollständig geladen werden. Statt solcher grosser Glasgefässe gebraucht man besser mehrere kleinere, deren äussere Belegungen sämmtlich mit der Erde in Verbindung stehen, während die zu den inneren Belegungen führenden Drähte zu einem einzigen leitenden Systeme verbunden werden können. Eine derartige Verbindung mehrerer Verstärkungsflaschen wird eine elektrische Batterie genannt. Fig. 31 und Fig. 32 zeigen zwei gebräuchliche Formen der Leydener Flasche. Bei gleich grosser belegter Oberfläche und beiläufig gleicher Glasdicke nimmt die erstere gewöhnlich keine so starke Ladung an als die zweite, weil der Holzdeckel, wenn auch durch Harzüberzug isolirender gemacht, gewöhnlich bald ein allmäliges Ueberströmen beider Elektricitäten zu einander begünstigt. Bei Flaschen von cylinderischer Gestalt, wie Fig. 32, wird der Zuleiter durch zwei Pappscheiben in seiner Lage erhalten. Die eine sitzt am unteren Ende des Drahts

und ist, um die leitende Verbindung mit der inneren Belegung zu sichern, mit Zinnfolie überzogen, die andere umschliesst den Draht in der Höhe des Randes der Belegung.

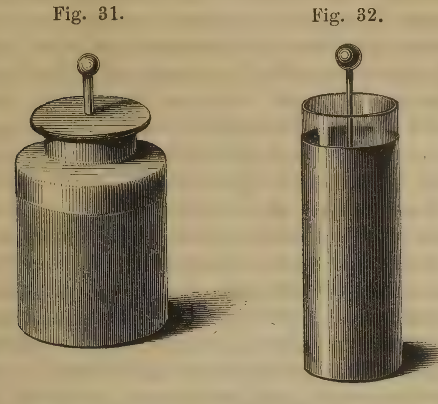


Fig. 31. Fig. 32.

Wenn man dem Knopfe einer geladenen Leydener Flasche einen mit der äusseren Belegung verbundenen Leiter vorsichtig nähert, so treten bei einem gewissen von der Stärke der Ladung abhängigen Abstande plötzlich beide Fluida durch die Luft zu einander über. Dieser Vorgang, der Entladungsschlag (elektrische Schlag), ist nicht nothwendig von einem eben so langen, wohl aber, wenn die Ladung vollständig war, von einem massenhafteren und glänzenderen Funken, als der Conductor unmittelbar liefern kann, und von einem verhältnissmässig starken Knalle begleitet. Der Abstand, in welchem die Entladung vor sich geht, heisst die Schlagweite. Wenn dem Knopfe der Flasche immer derselbe Leiter gegenübersteht und bei stets gleich guter Verbindung desselben mit der äusseren Belegung, verhält sich die Schlagweite wie die Dichtigkeit der in der Flasche angehäuften Elektricität.

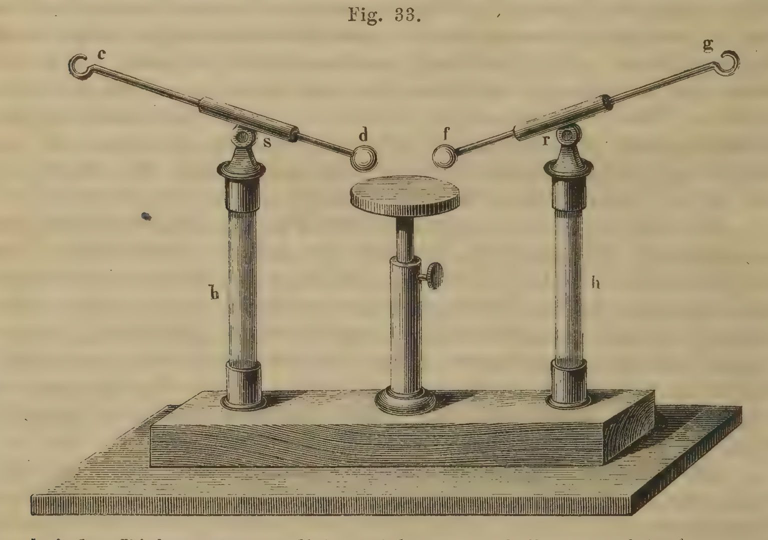
Der elektrische Schlag einer kleinen Flasche, wenn er durch den menschlichen Körper geht, bewirkt eine heftige schmerzhafte aber nur augenblickliche Erschütterung. Befinden sich mehrere und selbst viele Personen in dem Kreise guter Leiter, durch welchen beide Elektricitäten zu einander übertreten, so empfinden alle gleichzeitig, hauptsächlich in den Armgelenken, diesen eigenthümlichen Nerveneindruck. Verbindet man beide Belegungen mit einem dicken Metalldrahte, so empfindet man, selbst wenn der Draht mit beiden Händen gehalten wird, keine Einwirkung der sich entladenden Elektricitäten.

Die Wirkung des elektrischen Schlags einer stark geladenen Batterie, oder auch nur einer einzigen grossen Flasche, auf den thierischen Organismus ist äusserst heftig und kann selbst gefährlich werden. Kleinere Thiere werden dadurch getödtet. Durch vollkommenere Leiter als den menschlichen Körper, z. B. durch Metalldrähte von beträchtlicher Dicke, entladen sich beide Elektricitäten ohne wahrnehmbare Einwirkung. Dagegen jedes materielle Mittel, durch dessen Dazwischenkunft ihr Uebergang zu einander erschwert wird, ohne doch ganz gehindert werden zu können, erfährt, je nach seiner Leitfähigkeit und sonstigen Beschaffenheit, eine mehr oder weniger grosse Veränderung seines physikalischen oder chemischen Zustandes. Schlechte Leiter, wie trockenes Holz, Papier, Glas, Harz, werden durchbohrt, zerrissen, zersplittert und oft wie durch eine bedeutende ausdehnende Kraft zersprengt und ihre Theile weithin fortgeschleudert. Verbrennliche Stoffe können dabei bis zur Entzündung erhitzt werden. Selbst gute Leiter, deren Querschnitt aber zu gering ist, um die vorhandene

Elektricitätsmenge ohne Aufenthalt durchlassen zu können, z. B. dünne Metalldrähte, werden erwärmt, bei sehr grosser Feinheit sogar zum Glühen erhitzt oder verbrannt. Die atmosphärische Luft und andere Gase werden durch den elektrischen Funken erwärmt und ausgedehnt, entzündliche Gemenge von Gasen oder Dämpfen dadurch entzündet; viele gasförmige Verbindungen in ihre Bestandtheile zerlegt. Auf die Leichtigkeit, womit Wasserstoffgas gemengt mit Luft oder Sauerstoff schon durch den schwächsten durchfahrenden Funken entzündet wird, gründet sich das Eudiometer von Volta (s. Bd. I, S. 932 unter Analyse, volumetrische, für Gase) und die bekannte elektrische Pistole (s. d. Art.). Zur Entzündung eines Gemenges von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas genügt die Ladung einer ganz kleinen elektrischen Flasche, die sich leicht aus einem Glasrohr von der Grösse eines gewöhnlichen Probirglases verfertigen lässt. Um sie zu laden, kann man sich eines mit Seide geriebenen Porcellanrohres bedienen, dessen geriebene Stellen an dem Knopfe der Flasche vorübergeführt werden.

Eine sehr bequeme Geräthschaft, um die Wirkung der elektrischen Entladung auf einen Körper zu prüfen, ist der Henley'sche allgemeine Auslader, Fig. 33. Zwei Metallstäbe sind auf isolirenden Stützen

Fig. 33.



nach jeder Richtung beweglich und können mit ihren nach Erforderniss kugelförmigen oder zugespitzten Enden in beliebige Nähe zusammengerückt werden. Zwischen dieselben bringt man die Körper. Der eine Stab wird dann mit der äusseren Belegung der elektrischen Flasche in leitende Verbindung gesetzt, der andere dem Knopfe der inneren Belegung bis zum Ueberschlagen des Funkens genähert. Um z. B. Eisendraht zu verbrennen, windet man denselben um beide kugelförmige Enden der Stäbe. Man verschafft sich Draht von erforderlicher Dünne durch Eintauchen von Clavierdraht in verdünnte Salpetersäure. — Soll eine Glasscheibe durchbohrt werden, so lässt man die Stäbe des Ausladers in scharfe Spitzen ausgehen, zwischen welche die Scheibe gesetzt wird. Streut man gepulvertes Colophonium oder Schiesspulver auf eine nichtleitende Tafel zwischen beide Entladungsstäbe des allgemeinen

Ausladers, so wird es durch den überschlagenden Funken einer stark geladenen Flasche entzündet.

Das Leuchten des elektrischen Funkens steht im engsten Zusammenhange mit der Wärmeentbindung, welche den Funkenübergang stets begleitet. Es sind bis zum Glühen erhitzte Gastheile, welche zwischen den Punkten des Uebergangs mit grosser Geschwindigkeit in Bewegung gesetzt werden, und der Elektricität als Träger dienen. Verschiedene Gase, durch welche die Elektricität überspringt, zeigen daher ungleich gefärbte Funken. So ist der elektrische Funken in der Luft blau, im Wasserstoffgas rosenroth, in Kohlensäure tiefroth, im Quecksilberdampfe grün. In verdünnten Gasen vermehrt sich die Schlagweite, ohne dass die Färbung des Lichtes sich ändert. In einer absoluten Leere geht keine Elektricität über. Man bemerkt, dass der Funke von der Materie der Uebergangspunkte, zwischen welchen er durchbricht, immer kleine Theile losreisst und eine Strecke Wegs mit sich führt. Diese Theilchen werden dabei ebenfalls glühend; sie unterscheiden sich von den glühenden Gastheilen durch andere Färbung und viel langsamere Bewegung.

Wenn man den Funken nöthigt, zwischen feinen Platinspitzen, die in Glas eingeschmolzen sind, überzugehen, lässt er sich auch in Oel, in Alkohol, in destillirtem Wasser, schwieriger in säurehaltigem Wasser erzeugen. Wenn die Platinspitzen in den genannten Flüssigkeiten zu weit von einander entfernt stehen, um dass der Funke überspringen kann, so bemerkt man gleichwohl und zwar an beiden Spitzen ein Aussprühen von Licht. Zugleich findet eine Zersetzung der Flüssigkeit statt. In destillirtem Wasser z. B. wird an der einen wie an der andern Spitze ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff abgeschieden. Die Stärke dieser Zersetzung wächst bei gleicher sich entladender Elektricitätsmenge mit der Grösse der Spannung. Es ist nicht rathsam, zu derartigen Zersetzungsversuchen die Ladung einer Leydener Flasche zu benutzen, weil wegen der Heftigkeit der die Entladung begleitenden Erschütterung leicht die Gefässe zertrümmert und umher geschleudert werden.

Wenn man die beiden in das Wasser oder in die verdünnte Säure getauchten Platinspitzen in gut leitende Verbindung, einerseits mit dem Conductor, andererseits mit dem Reibzeuge der Elektrisirmaschine setzt, so kommt selbst bei der raschesten Drehung der Glasscheibe keine bemerkbare Spannung zu Stande, weil die erzeugte Elektricität mit genügender Schnelligkeit durch das ableitende System entweichen kann. Man bemerkt auch in diesem Falle eine schwache Gasentwickelung an den Platinspitzen. Jedoch entsteht an der mit dem Conductor verbundenen Spitze nur Sauerstoffgas, an der andern Spitze nur Wasserstoffgas, und zwar dieses in doppelter Volummenge.

Gleichgewicht freier Elektricität. Für die Gleichgewichtsbeziehungen freier Elektricität, die entweder auf einem einzigen Leiter oder leitenden Systeme oder auch auf mehreren Leitern verbreitet ist, gelten die folgenden Gesetze:

1. Die Stärke der Abstossung gleichartiger sowie der Anziehung ungleichartiger elektrischer Kräfte steht im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung ihrer Angriffspunkte und im zusammengesetzten Verhältnisse der in diesen Punkten vereinigten Elektricitätsmengen.

2. Die Stärke der wechselseitigen Abstossungen oder Anziehungen zweier mit Elektricität behafteter Körper steht bei unverändertem Abstande im zusammengesetzten Verhältnisse der auf beiden Körpern vorhandenen Elektricitätsmengen.

3. Die vertheilende Kraft (Influenzwirkung) eines elektrischen Körpers bei gegebenem Abstande verhält sich wie die Elektricitätsmenge, womit er behaftet ist.

4. Wenn man einem isolirten Leiter Elektricität, sei es auch unmittelbar nur an einer einzigen Stelle, entzieht oder mittheilt, so vermindert oder vermehrt sich gleichwohl an jeder Stelle seiner Oberfläche die Dichte der darauf verbreiteten elektrischen Flüssigkeit und zwar überall auf proportionale Weise. Ist z. B. überhaupt die Hälfte des vorhandenen Fluidums fortgegangen, so hat sich die Dichte desselben an jeder Stelle um die Hälfte vermindert.

Ein isolirter kugelförmiger Leiter mit glatter Oberfläche und entfernt von äusseren Einflüssen zeigt, wenn ihm Elektricität mitgetheilt worden, an allen Punkten seiner Oberfläche eine gleiche elektrische Dichtigkeit. Es lässt sich nun geometrisch darthun, dass für die Wirkung nach aussen es genau gerade so ist, als befände sich alle Elektricität der Kugel in ihrem Mittelpunkte vereinigt. Dieser Punkt ist also der gemeinschaftliche Angriffspunkt dieser sämmtlichen elektrischen Kräfte. Es sei E diese Elektricitätsmenge, e ihre Dichtigkeit an der Oberfläche, d. h. die elektrische Anhäufung auf der Einheit, z. B. auf 1 Quadrat-Millimeter der Oberfläche, ferner r der Radius der Kugel, so ist nach 1. der Druck winkelrecht gegen ein sehr kleines Stück f der Oberfläche oder die elektrische Spannung an dieser Stelle: $\frac{f.e.E}{r^2}$. Vermehrt sich die Ladung E, verdoppelt sie sich z. B., so muss sich nach 4. auch e verdoppeln, also die Spannung vervierfachen. Allgemein gesprochen: die Spannung an einem beliebigen Punkte der Kugeloberfläche vermehrt sich im quadratischen Verhältnisse der zunehmenden elektrischen Ladung. Dieser Satz bezieht sich übrigens nicht bloss auf Kugeln, sondern anf beliebig gestaltete Leiter, weil die elektrische Dichtigkeit an keinem Punkte der Oberfläche eines Leiters zunehmen kann, ohne sich nicht gleichmässig an allen Punkten zu vermehren.

In einiger Entfernung, z. B. im Abstande a vom Mittelpunkte einer Kugel, die mit Elektricität beladen ist, werde eine zweite, sehr kleine Kugel aufgestellt. Nach augenblicklicher ableitender Berührung erhält dieselbe durch Vertheilung eine Ladung des ungleichnamigen Fluidums, die dann elektrometrisch geprüft werden kann. Verändert man die Elektricitätsmenge E der grossen Kugel, so wird bei Wiederholung des vorherigen Versuchs die Vertheilungs-Elektricität der kleinen Kugel in demselben Verhältnisse eine Aenderung erfahren. Verdoppelt man den Abstand a der kleinen Kugel, so sinkt die vertheilende Einwirkung der grossen auf $1/4$ der anfänglichen Grösse, d. h. sie vermindert sich umgekehrt wie das Quadrat des Abstandes von Mittelpunkt zu Mittelpunkt der Kugeln.

Zwei isolirte Leiter in Berührung bilden ein einziges leitendes System. Aus jeder Dichtigkeitsveränderung der Elektricität auf der Oberfläche des einen ist man daher berechtigt auf eine proportionale Veränderung auf der Oberfläche des andern einen Schluss zu ziehen. Z. B. auf das Elektrometer werden durch jede unmittelbare Berührung

mit einem elektrischen Körper Elektricitätsmengen übertragen, die den auf dem Körper selbst enthaltenen Mengen proportional sind.

Ist der eine Leiter im Vergleiche zu dem andern sehr klein, z. B. ein Scheibchen von Metallblech von höchstens 5 bis 7 Linien Durchmesser, und bedeckt man damit irgend eine Stelle der Oberfläche des grossen Körpers, so ist die davon aufgenommene Elektricitätsmenge, nicht nur im Allgemeinen der ganzen vorhandenen Elektricität, sondern (wenigstens annähernd) auch der Dichtigkeit an der Berührungsstelle proportional, d. h. wenn an verschiedenen Stellen der Oberfläche des grossen Körpers die Dichtigkeit ungleich ist, so werden dem Scheibchen verhältnissmässig verschiedene Elektricitätsmengen mitgetheilt. Ein solches Scheibchen, mittelst eines langen und dünnen Stäbchens von reinem Schellack isolirt, kann daher als Hülfsmittel gelten, die Dichte der Elektricität an verschiedenen Punkten der Oberfläche eines Leiters zu prüfen. Diese kleine Vorrichtung hat von Coulomb den Namen Prüfungsscheibe erhalten.

Leiter von gleicher äusserer Gestalt und Grösse besitzen gleiche Capacität für die Elektricität, mögen sie übrigens aus gleichem oder aus verschiedenem Stoffe bestehen, mag der innere Raum bei dem einen mit leitendem Stoffe, bei dem andern mit nichtleitendem ausgefüllt oder auch ganz leer sein. Berührt man z. B. eine mit Elektricität behaftete Kugel von Messingblech mit einer andern von Glas oder Holz, die mit Metallpapier überzogen ist, aber denselben Durchmesser wie die erstere besitzt, so verliert diese gerade die Hälfte ihrer Elektricität. Man muss hieraus schliessen, dass freie Elektricität im Ruhezustande sich nur auf der Oberfläche der Leiter aufhalten kann, und dass die wägbare Materie der Körper auf die freie Elektricität, welche sie enthalten, keine anziehende Kraft, noch irgend sonst eine Wirksamkeit äussert.

Auch andere Erfahrungen beweisen die Abwesenheit freier Elektricität im Inneren der Leiter. Wird z. B. ein hohler Leiter, der mit einer Oeffnung versehen ist, weit genug, um die Prüfungsscheibe isolirt ein- und ausführen zu können, isolirt aufgestellt und elektrisch gemacht, so versucht man vergebens, der Prüfungsscheibe durch Berührung mit irgend Punkten der Innenwände Elektricität mitzutheilen. Das Innere, so weit es leitet, verhält sich vollkommen unelektrisch. Wird die Prüfungsscheibe im Voraus mit Elektricität beladen, eingeführt und mit irgend einem leitenden Punkte des Inneren in Berührung gebracht, so verliert sie augenblicklich ihre elektrische Beschaffenheit. Die inneren Theile eines Leiters sind also unfähig, zugeführte freie Elektricität zurückzuhalten; diese begiebt sich augenblicklich nach der Oberfläche und bildet hier nach hergestelltem Gleichgewicht eine Schicht von äusserst geringer Dicke, die nur durch den Widerstand der Luft gehindert wird, sich augenblicklich weiter zu bewegen. Lufttheilchen, die mit der elektrischen Oberfläche in Berührung stehen, werden indessen fortwährend elektrisirt, dann abgestossen und durch andere ersetzt, welchen es eben so ergeht, bis nach und nach alle Elektricität entwichen ist. In verdünnter Luft wird dieser Vorgang beschleunigt und in einem fast entleerten Raume, in welchem die Abstossung der wenigen noch vorhandenen Lufttheilchen durch kein mechanisches Hinderniss mehr aufgehalten werden kann, verliert sich die freie Elektricität eines Leiters in einem unmessbar geringen Zeitraume.

Die Art, wie sich freie Elektricität auf einem isolirten und von äusseren Einflüssen entfernt stehenden Leiter vertheilt, hängt ganz von der Gestalt seiner Oberfläche ab. Eine gleichförmige Vertheilung findet man mittelst des Prüfungsscheibchens nur an der Kugeloberfläche. Auf anders gestalteten Körpern häuft sich die Elektricität, womit sie beladen werden, an verschiedenen Stellen ungleich dicht an. Sind z. B. zwei Kugeln in Berührung, so zeigt sich in der Nähe der Berührungsstelle auf beiden die geringste Dichtigkeit, die grösste aber an den entgegengesetzten Punkten. Sind beide von ungleicher Grösse und vergleicht man mittelst der Prüfungsscheibe ähnlich gelegene Stellen derselben, so findet man immer auf der kleineren die grössere elektrische Anhäufung. Je kleiner eine Kugel verhältnissmässig zur andern ist, um so mehr wächst das Verhältniss der elektrischen Dichtigkeit für ähnlich liegende Punkte, ohne jedoch den Werth 2 erreichen zu können. Indem man aber mehrere Kugeln an einander reiht, von denen die folgende immer kleiner wird als die vorhergehende, hat man es in der Gewalt, die auf der kleinsten angesammelte Elektricität zu jedem beliebigen Grade zu verdichten und dadurch ihre Spannung, die dem Quadrate der Dichtigkeit proportional ist, sogar bis zur Grenze des Widerstandes der Luft zu erhöhen. Auf dünnen kreisförmigen Platten nimmt die Dichte von der Mitte nach dem Rande hin erst sehr allmälig, in der Nähe des Randes aber plötzlich sehr stark zu, und erreicht am Rande selbst ihren grössten Werth.

Auch auf der Oberfläche prismatischer und cylindrisch gestalteter Leiter bemerkt man die stärkste elektrische Anhäufung immer mehr an den Enden; ausserdem zeigt sich an jeder Kante und Ecke eine grössere Dichte als in einiger Entfernung davon. Auf der Oberfläche kegelförmiger oder nach einer Seite zugespitzter Leiter vermehrt sich die Dichtigkeit der Elektricität nach dem Scheitel des Kegels hin. In diesem äussersten Punkte selbst erreicht die Resultante der über die konische Oberfläche verbreiteten elektrischen Kräfte ihren grössten Werth. Wird daher an irgend einer Stelle der Oberfläche eines Leiters eine Spitze angebracht, so muss sich diejenige Elektricitätsmenge, die am äussersten Ende derselben durch sämmtliche in dieser Richtung wirksame elektrische Abstossungen angehäuft wird, auf einer Fläche von äusserst geringer Ausdehnung ansammeln; ihre Dichtigkeit an diesem Punkte müsste daher, insofern sie durch einen Gegendruck von genügender Grösse zurückgehalten werden könnte, über jede Grenze hinaus anwachsen. Der Leitungswiderstand der Luft ist hierzu bei Weitem nicht gross genug. Unter dem Einflusse einer Spitze wird daher die elektrische Ladung eines jeden Leiters mit grosser Schnelligkeit in der Luft zerstreut. Dabei bemerkt man eine, je nach der Menge entweichender Elektricität, mehr oder weniger starke, wie von der Spitze ausgehende Luftströmung.

Scharfe Ecken und Kanten, wenn sie sich an einem Leiter vorfinden, begünstigen auf ähnliche Weise wie die Spitzen, wiewohl in vermindertem Grade, das Entweichen der Elektricität. Körper mit recht glatter überall abgerundeter Oberfläche, insbesondere Kugeln, halten dagegen die ihnen mitgetheilte Elektricität, unter übrigens gleichen Verhältnissen, am längsten zurück. Man pflegt daher cylinderförmige Conductoren in Kugeln endigen zu lassen oder doch sie kugelförmig abzurunden.

Wenn man gegen einen elektrischen Körper eine Metallspitze richtet, die in leitender Verbindung mit der Erde steht, so ist der Widerstand der Luft nicht gross genug, um die in der Spitze durch Vertheilung entwickelte ungleichnamige Elektricität verhindern zu können, selbst aus beträchtlicher Entfernung auf den elektrischen Körper überzuströmen. Durch diesen Einfluss kann daher ein elektrischer Körper in sehr kurzer Zeit in den natürlichen Zustand zurückgeführt werden. War die Spitze dem Leiter zugekehrt, bevor dieser den elektrischen Zustand angenommen hatte, so hindert sie, je nach ihrem Abstande, mehr oder weniger das Anwachsen der Ladung.

Die Flamme und im Allgemeinen glühende Gase besitzen eine derjenigen der Spitzen ähnliche Kraft, elektrische Zustände zu zerstören. Sie verdanken dieselbe ihrer Leitungsfähigkeit, verbunden mit der Eigenschaft vollkommener Beweglichkeit der Theile. Vermöge der ersteren dieser Eigenschaften wird die Flamme wie jeder andere Leiter von der elektrischen Beschaffenheit der Körper, womit sie in Berührung steht oder in deren Nähe sie sich befindet, influencirt; vermöge der zweiten wird diejenige Elektricität, welche die Flamme aufgenommen hat, mit Schnelligkeit nach allen Richtungen zerstreut, denn es ist klar, dass die Bestandtheile ihrer Umfangsfläche, wie gering sie auch elektrisirt sein mögen, sich wechselseitig abstossen und folglich von einander entfernen müssen. Die Flamme besitzt hierdurch vor einer Metallspitze den Vorzug, Elektricität in den Luftraum zerstreuen zu können, so lange sie überhaupt noch damit behaftet ist, oder sie verhält sich wie eine Spitze von unendlicher Feinheit.

Elektricitätserzeugung durch Reibung und Berührung. Die Elektricitätserregung durch Reibung ist immer mit einer Vertheilung der natürlichen Elektricitäten der reibenden Körper verbunden, in der Art, dass der eine das positive, der andere das negative Fluidum erhält. Z. B. bei der Reibung von reinem trockenen Glas mit Metall wird das erstere positiv, das letztere negativ elektrisch. Angenommen, man habe die ebene Oberfläche der Messingplatte des Pendelelektroskops mit einer gleich grossen Scheibe von Spiegelglas gerieben; lässt man dann beide Körper auf einander liegen, so bemerkt man keine Anzeigen von frei gewordener Elektricität. Sowie aber das Glas abgehoben wird, divergiren die Pendel mit $-E$. Leitet man diese ab, bringt hierauf die Glasscheibe wieder auf die Platte, so wird ein neuer Ausschlag von gleicher Stärke wie vorher, jetzt aber von $+E$ erhalten. Beide Flüssigkeiten waren also in gleicher Menge aus dem natürlichen Zustande getrennt worden, vermöge einer eigenthümlichen Ausscheidungskraft (elektromotorischen Kraft), welche gleichwohl nicht hindern konnte, dass beide fortfahren, sich wechselseitig anzuziehen und zu binden.

Schlechte Leiter können durch Reiben mit ungleichartigen Stoffen aller Art elektrisch gemacht werden. Leiter aber nur durch Reiben mit Nichtleitern.

Die Art des elektrischen Zustandes, welche ein Körper durch Reibung annimmt, ist nichts seiner Natur unbedingt Angehöriges, sondern richtet sich nach der Beschaffenheit des Reibzeuges. So wird reines Platin durch Reiben mit trockenen Seidenzeugen negativ elektrisch, reine Zinkfläche dagegen positiv. Das Seidenzeug musste also im ersten Falle positiv, im anderen negativ geworden sein. Polirtes

Glas mit sehr reiner Oberfläche wird positiv elektrisch fast durch alle Körper, womit man es reiben mag, aber nicht durch alle mit gleicher Stärke. Zu den besten Reibzeugen für Glas gehört Seidenzeug, bedeckt mit einer dünnen Schicht eines Amalgams, gebildet aus 2 Thln. Zinn, 1 Thl. Zink und so viel Quecksilber, als zur Herstellung einer weichen geschmeidigen, jedoch nicht fliessenden Masse erforderlich ist, Durch Trocknen des Glases über der Spiritusflamme oder Gasflamme wird seine Oberfläche verunreinigt, und dann wird es negativ elektrisch durch Pelzwerk, Wolle, Seide und viele andere Körper, die es bei reiner Oberfläche positiv machten. Gleichartige Körper, die man aneinander reibt, z. B. zwei Glasplatten, bleiben zuweilen unelektrisch, in den meisten Fällen aber zeigen sie nach dem Reiben entgegengesetzte elektrische Zustände. Man überzeugt sich indessen, dass dieser Gegensatz um so weniger hervortritt, je mehr man Sorge getragen hat, die geriebene Oberfläche beider Glasstücke gleichartig zu erhalten. Auch hat man es ganz in der Hand, durch Einwirkung der Spiritusflamme auf das eine oder andere Glas im Voraus zu bestimmen, welches von beiden durch den Reibungsprocess positiv und welches negativ werden soll.

Diese verschiedenen Thatsachen werden genügen, um den Schluss zu rechtfertigen, dass die eigentliche Quelle der Reibungselektricität nicht in dem Vorgange der Reibung zu suchen ist, sondern dass diesem Ungleichartigkeit der reibenden Flächen als nothwendige Bedingung vorausgehen muss.

In der That findet man, dass ungleichartige Körper aller Art schon bei der blossen Berührung entgegengesetzte elektrische Zustände annehmen, die jedoch in den meisten Fällen zu wenig ausgeprägt sind, um ohne Beihülfe der empfindlichsten Elektroskope bemerkt werden zu können. Die Art der Elektricität, welche ein Körper bei der Berührung mit einem anderen annimmt, ist, wenn die Berührungsflächen ganz rein sind, derjenigen gleich, welche durch Reibung mit diesem anderen hervorgebracht werden würde.

Das Reiben bewirkt eine Vervielfältigung der Berührungspunkte, folglich auf schlechten Leitern eine Vermehrung derjenigen Stellen, an welchen die elektrische Ausscheidung dauernd erfolgt. Aber nicht nur die äusserste Oberfläche des geriebenen Glases oder Harzes wird elektrisch, sondern dieser Zustand pflanzt sich durch Vertheilung ins Innere der Masse fort. Ein geriebener Nichtleiter lässt sich betrachten wie aus einer grossen Anzahl sehr dünner Schichten bestehend, deren jede an der vorderen, dem Reibzeuge zugewendeten Fläche die derjenigen des Reibzeuges entgegengesetzte, z. B. beim Glase die positive elektrische, Beschaffenheit angenommen hat, und bezüglich der Stärke in der Entfaltung dieses Zustandes im Uebergewichte ist über den an der hinteren Fläche der vorhergehenden Schicht gebildeten negativ elektrischen Zustand. Sämmtliche hinter einander befindliche Lagen von $+E$ (bei geriebenem Glase) vereinigen sich daher in ihrer Wirksamkeit nach aussen, die sich aus diesem Grunde weit über diejenige Stärke steigern lässt, welche sie vermöge der ausschliesslich nur an der Oberfläche angehäuften Elektricität würde erreichen können.

Zwischen Leitern der Elektricität kann die Reibung nichts nützen, weil elektrische Vertheilung bei ihnen nur als Oberflächenerscheinung auftreten kann, und weil folglich die etwa über die Grenze der ersten, im Augenblicke der Berührung eingetretenen elektromotorischen Thä-

tigkeit hinaus getrennten Elektricitäten durch nichts gehindert werden, sich alsbald wieder zu vereinigen. Zwei ungleichartige Leiter können daher durch ihre wechselseitige Einwirkung nicht stärker elektrisch erregt werden, als es im nächsten Augenblicke nach der Berührung bereits geschehen ist. Mittelst sehr empfindlicher Elektroskope lassen sich die an den Berührungsflächen ungleichartiger Leiter erzeugten Elektricitäten nach isolirter Trennung beider Körper unmittelbar nachweisen.

Nimmt man den Condensator zu Hülfe, so gelingt der Versuch auch mit weniger feinen Elektroskopen. Die beiden ungleichartigen Körper seien z. B. eine Kupfer- und eine Zinkplatte. Die erstere werde abgeleitet, ebenso die eine Condensatorplatte; dann decke man die an isolirter Handhabe gefasste Zinkplatte auf die Kupferplatte, hebe sie wieder ab und berühre sie mit der nicht abgeleiteten Condensatorplatte. Dieser Versuch, 10- bis 15mal wiederholt, wird genügen, um nach erfolgter Trennung der Condensatorplatten mittelst eines Elektroskops von mässiger Empfindlichkeit einen starken Ausschlag hervorzubringen. Die beiden Metallplatten müssen jedoch vor dem Beginn des Versuchs an den Berührungsflächen gut gereinigt werden.

Während der Dauer der Berührung eines Paars ungleichartiger Stoffe befinden sich die erregten Elektricitäten im gebundenen Zustande und können deshalb erst nach der Trennung der Platten auf das Elektrometer einwirken. Dass sie aber wirklich schon im Augenblicke der Berührung erzeugt werden, und nicht erst ein Product der Trennung sind, erkennt man daraus, dass abwechselnd von dem einen und anderen der verbundenen Körper, ganz so wie es die Bedingungen wechselseitiger Bindung erfordern, kleine Mengen Elektricität abgeleitet und auch mittelst eines geeigneten Verdichtungsapparates gesammelt werden können. Man nehme einen Condensator, dessen eine Platte aus Kupfer, die andere aus Zink besteht; man verbinde jene einen Augenblick mit der Kupferseite des Erregerpaars, diese mit der Zinkseite. Die Kupferplatte wird dadurch mit $-E$, die Zinkplatte mit $+E$ geladen. Dieser Versuch kann beliebig oft, stets mit gleichem Erfolge wiederholt werden. Die abgeleiteten Elektricitäten müssen folglich durch neue Erregung immer wieder ersetzt werden. Auch findet man, dass der Condensator eine gleich starke Ladung annimmt, beide Bestandtheile des Erregerpaars mögen sich an vielen oder auch nur an wenigen, ja selbst nur an einem einzigen Punkte berühren. Verbindet man z. B. die beiden Platten des Zink-Kupfercondensators einen Augenblick mit einem Stücke umgebogenen Zink- oder Kupferdraht, so dass die Ursache der Erregung ihre Wirksamkeit nur an einer einzigen Stelle äussern kann, so wird gleichwohl nach dem Abheben der Deckelplatte derselbe Ausschlag erhalten, wie wenn beide Metalle einander eine noch so grosse Anzahl Berührungspunkte darbieten. Der Grund ist, weil die Stärke der Ladung von der Intensität der Erregung abhängt, die an jedem Berührungspunkte gleich ist und, wie wir vorher sahen, sich immer auf gleicher Höhe hält, nicht aber von der ganzen Menge der an den Berührungsstellen ausgeschiedenen Elektricität, welche grösstentheils im gebundenen Zustande verharrt. Die Anzahl der Berührungspunkte kann also in diesem Falle (d. h. wenn die Platten nicht wieder getrennt werden) nur auf die Zeit, während der die Ladung sich bewerkstelligt, einen Einfluss äussern.

Auf die Stärke der Ladung, die der Condensator annehmen kann, ist es ferner ganz ohne Einfluss, ob Kupfer und Zink nur in einfacher oder ob sie in derjenigen innigeren Berührung stehen, die durch Zusammenlöthen erhalten wird. Es ist ganz gleichgültig, ob beide Theile des Erregerpaars isolirt sind, oder ob der eine oder andere, nur nicht beide zugleich, mit noch irgend einem anderen Ableiter, ja mit der Erde selbst in leitender Verbindung stehen. Der beide Condensatorplatten verbindende Kupferdraht werde z. B. in der Mitte durchschnitten und der obere Abschnitt mit der einen Hand, der untere mit der anderen Hand gefasst. Die an der Contactstelle des Zinks und Kupfers erregte $-E$ (des Kupfers) ist in diesem Falle durch nichts gehindert in die Erde abzufliessen; die Kupferplatte des Condensators kann folglich ausschliesslich nur durch die bindende Kraft der an der Zinkfläche angesammelten $+E$ geladen werden. Da gleichwohl die Stärke der Ladung unverändert bleibt, wie wenn der Verbindungsdraht an einer isolirenden Handhabe gehalten würde, so muss man schliessen, dass die Dichtigkeit des freien Fluidums an der Zinkseite genau in dem Maasse zugenommen hat, als die an der Kupferseite sich verminderte.

Jedes andere Paar ungleichartiger, die Elektricität leitender Stoffe bildet, so lange die Berührung dauert, ähnlich dem Zink-Kupferpaare einen Elektricitätsquell von, dem Anscheine nach, unveränderlicher Stärke. Jedes solche Paar wird ein Elektromotor genannt.

Die während der ganzen Dauer der Berührung fortdauernd thätige wechselseitige Einwirkung eines Paars ungleichartiger Stoffe hindert, ähnlich wie ein unvollkommenes Leitungsvermögen, den Rücktritt beider ausgeschiedener elektrischer Flüssigkeiten zu einander. Zwischen guten Leitern ist kein anderes Hinderniss der Wiedervereinigung denkbar. Das Bestreben zur Wiedervereinigung oder die Grösse der wechselseitigen Anziehung muss daher mit der elektrisch erregenden Ursache, mit der sogenannten elektromotorischen Kraft im Gleichgewicht stehen.

Sind beide Principe in solcher Menge vorhanden, um diesem Gleichgewichte zu entsprechen, so hört die Erregung auf. Wird auf der einen oder anderen Seite Elektricität abgeleitet oder zugeführt, so ist das Gleichgewicht gestört. Im ersteren Falle neue Ausscheidung beider Flüssigkeiten, bis der Verlust ersetzt ist. Eine elektrische Anhäufung über diese Grenze hinaus kann aber nicht stattfinden. Wird mehr Elektricität (von aussen) zugeführt, so verbreitet sie sich nach bekannten Regeln über die Oberfläche beider Körper.

Angenommen, einem Elektromotor, gebildet aus einem Paar Zink-Kupferplatten, werde aus einer äusseren Quelle $+E$ mitgetheilt. Dieselbe strebt, sich gleichförmig über die Flächen beider Leiter auszubreiten. Die Dichte der freien $+E$ des Zinks nimmt also zu; die freie $-E$ des Kupfers wird theilweise oder vielleicht auch ganz neutralisirt. Ist letzteres der Fall und die Zuleitung von $+E$ währt fort, so sammelt sich auch auf dem Kupfer freie $+E$ an. Aber unter Voraussetzung unausgesetzter Fortdauer der elektromotorischen Kraft muss zwischen der Dichtigkeit der $+E$ des Zinks und der $+E$ des Kupfers stets ein Unterschied bleiben, und dieser Unterschied muss der Stärke der elektromotorischen Kraft proportional sein, da er nach den Regeln wechselseitiger elektrischer Bindung der ganzen an der Berührungsstelle ausgeschiedenen und im gebundenen Zustande verharrenden Elektricitätsmenge proportional ist.

Zuführung von $+E$ ist dasselbe wie Ableitung von $-E$. Man denke sich das Kupferende des Paars in Verbindung mit einem Ableiter. Die freie $-E$ vermindert sich, die freie $+E$ nimmt zu, bis zuletzt alle freie $-E$ des Kupfers verschwunden ist und dafür die $+E$ des Zinks eine der Grösse der elektromotorischen Thätigkeit entsprechende Dichte angenommen hat. Von dem Augenblicke an tritt keine weitere Aenderung ein, so lange auch das Kupfer mit der Erde in Berührung bleiben mag, weil die erregte $+E$ des Zinks in Folge des Widerstandes der elektromotorischen Kraft in der Richtung des Kupfers nicht entweichen kann. Ein eben so grosses Uebergewicht an freier $-E$ würde sich an der Kupferseite erzeugen müssen, wenn man diese isolirte, dagegen das Zink mit einem Ableiter, z. B. mit der Collectorplatte des Condensators, verbände.

Die Ungleichheit im elektrischen Zustande des Zink-Kupferpaars, welche sich bei dem Zink durch freie positive Elektricität von der Dichtigkeit $+e$, bei dem Kupfer durch freie negative Elektricität von der Dichtigkeit $-e'$ ausdrückt, nennt man den elektrischen Unterschied (die elektrische Differenz) des Erregerpaars. Diese Differenz $+e-(-e') = +e+e'$ behauptet eine unveränderliche Grösse, wie veränderlich auch die Werthe $+e$ und $-e'$, jeder derselben für sich genommen, sein mögen. Der Beweis ergiebt sich unmittelbar aus dem bereits erwähnten Erfahrungssatze, dass der Zink-Kupfercondensator immer eine gleiche Ladung annimmt, beide Platten mögen an vielen oder nur an wenigen Punkten, isolirt oder nicht isolirt, durch einen Kupfer- oder Zinkdraht verbunden werden.

Es sei im Allgemeinen $e + e' = 2\,d$. Man berühre die Kupferseite des Erregerpaars mit dem Finger; alle freie $-E$ wird dadurch abgeleitet; d. h. e' wird gleich 0, e verwandelt sich in $2\,d$. Dies ist also die grösste Dichtigkeit, welche das freie Fluidum auf der einen oder anderen Seite erhalten kann. Durch die wechselseitige Erregung an der Berührungsstelle werden stets gleiche absolute Mengen von $+E$ und $-E$ ausgeschieden werden. Sind daher beide Körper von ganz gleichem Umfange, z. B. Kugeln von gleichen Durchmessern, und gleich gut isolirt, so muss sich im Augenblicke der Berührung über die Oberfläche der Zinkkugel eben so viel freie positive, wie über die Kupferkugel negative Elektricität verbreiten, und die Dichtigkeit auf jeder Seite ist d. — Angenommen, mit der Kupferseite werde irgend ein Leiter von begrenztem Umfange in Verbindung gebracht, etwa eine Kugel, deren Oberfläche sich zu der Zinkkugel wie $n : 1$ verhält. Die Dichtigkeit des freien Fluidums auf dem Kupfer sinkt dadurch von d auf x; und in Folge neuer Erregung muss die des freien Fluidums auf dem Zinke um denselben Unterschied $d - x$ anwachsen; gleich als wäre nicht nur von dem Kupfer, sondern auch von dem Zink eine der Oberfläche beider gleich grossen Körper und der Dichtigkeit $d - x$ entsprechende Elektricitätsmenge, im Ganzen also $2\,(d - x)$ abgeleitet worden. Hierdurch nun ist ein anderer Leiter, nach Annahme von $n$facher Oberfläche, mit Elektricität von der Dichtigkeit x geladen worden. Es ist folglich:

$$2\,(d - x) = n x, \text{ woraus sich ergiebt } x = \frac{2\,d}{n + 2}.$$

Es werde z. B. eine Zinkkugel mit einer Kupferkugel von doppeltem

Umfange in Berührung gebracht, so ist $n = 1$, daher $x = {}^2/_3\, d$; die Dichtigkeit der $+ E$ des Zinks steigt folglich bis zu ${}^4/_3\, d$.

Die Art des elektrischen Zustandes, welchen ein Körper bei der Berührung annimmt, hängt wesentlich von der Beschaffenheit des Stoffes ab, womit er in Berührung gebracht wird; z. B. Kupfer mit Zink wird negativ elektrisch, Kupfer mit Platin positiv. Unter mehreren einfachen Stoffen, deren Verhalten in dieser Beziehung genau bekannt ist, stellt sich nachfolgende Ordnung heraus:

$- E$	
Sauerstoff	Eisen
Schwefel	Zinn
Kohlenstoff [1])	Zink
Platin	Wasserstoff
Gold	Natrium
Silber	Kalium
Kupfer	$+ E$.
Blei	

In dieser Reihe, der sogenannten **elektrischen Spannungsreihe**, wird je der vorhergehende Körper durch Berührung mit irgend einem der nachfolgenden negativ elektrisch. Z. B. das Kupfer wird positiv elektrisch mit Silber, Gold u. s. w., negativ mit Blei, Eisen u. s. w. Nur Sauerstoff in Berührung mit anderen Körpern gelangt stets in den negativ elektrischen, Kalium stets in den positiv elektrischen Zustand.

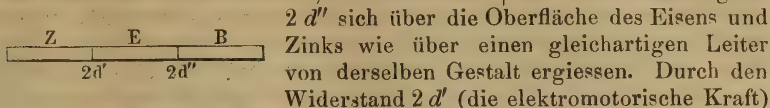
Was die Stärke der elektrischen Erregung betrifft, so zeigt sie sich um so grösser, je weiter die auf einander einwirkenden Körper in der Spannungsreihe von einander abstehen. Z. B. Platin mit Silber wird negativ elektrisch, aber stärker wird es durch Kupfer, noch stärker durch Zink erregt u. s. w.

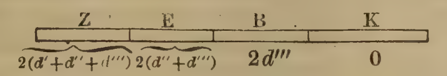
Werden mehrere Glieder der Spannungsreihe zu einer Kette verbunden, wie Platin, Kupfer, Zink, so muss an jeder Uebergangsstelle von einem Stoffe zum anderen elektrische Erregung eintreten. Die Resultante aller dieser Wirkungen ist aber stets gleich der Erregung (der elektrischen Differenz) der beiden äussersten Glieder, gerade so als befänden sich diese in unmittelbarer Berührung. Sind die äussersten Glieder gleichartig, z. B. beide Zink, so findet gar keine Wirkung statt. Man verbinde beide Platten des Kupfer-Zinkcondensators durch einen Kupferdraht und messe die Stärke der hierdurch erhaltenen Ladung; man verwechsele sodann den Kupferdraht mit irgend einem anderen Metalldrahte, etwa einem Blei- oder Eisen- oder Platindrahte, oder auch mit einem aus mehreren Metallen gebildeten Bogen. Die Grösse der Ladung wird sich nicht ändern, weil die beiden äussersten Glieder unverändert Kupfer und Zink geblieben sind.

An der Berührungsstelle von Zink und Eisen entsteht eine elektrische Erregung, deren Stärke durch die Differenz $2\, d'$ ausgedrückt werden mag. Kommt das Eisen in leitende Verbindung mit der Erde, so muss demnach die Dichtigkeit der freien $+ E$ des Zinks bis zu $2\, d'$ anwachsen. Gesetzt, der Uebergang zur Erde werde durch einen Blei-

[1]) Als Graphit, Gaskohle oder Holzkohle.

draht vermittelt, und die elektrische Differenz an der Berührungsstelle von Blei und Eisen sei $2\,d''$, so muss freie $+E$ von der Dichtigkeit $2\,d''$ sich über die Oberfläche des Eisens und Zinks wie über einen gleichartigen Leiter von derselben Gestalt ergiessen. Durch den Widerstand $2\,d'$ (die elektromotorische Kraft) zwischen Zink und Eisen kann dieser Uebergang nicht aufgehalten werden, weil die elektromotorische Kraft an dieser Stelle bereits mit dem Bestreben der ausgeschiedenen Elektricitäten des Zinks und Eisens, sich wieder zu vereinigen, im Gleichgewichte steht. Auf dem Zink muss sich daher freie $+E$ von der Dichtigkeit $2\,(d' + d'')$ an-





sammeln. Steht das Blei wieder mit Kupfer und dieses erst mit der Erde in Verbindung, so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden letzten Metalle die elektrische Differenz $2\,d'''$, und freie $+E$ von der Dichtigkeit $2\,d'''$ verbreitet sich ungehindert über Blei, Eisen und Zink. Nach hergestelltem Gleichgewichte müssen folglich diese drei Metalle mit freier positiver Elektricität behaftet sein und zwar in solchen Abstufungen der Dichtigkeit, wie die nebenstehende Figur zeigt. Nur das Kupfer besitzt gar keine freie Elektricität. Nun findet man, dass, wenn das Zinkende dieser zusammengesetzten Metallkette mit der Zinkplatte des Condensators, das Kupferende mit der Kupferplatte des Condensators verbunden wird, die Wirkung von der eines einfachen Zink- oder Kupferbogens nicht im Geringsten verschieden ist; man muss hieraus schliessen, dass die Summe der Erregungen des Zinks mit Eisen, des Eisens mit Blei, des Bleies mit Kupfer, an Grösse gleich ist der Erregung ($2\,d$) des Zinks mit Kupfer; und im Allgemeinen: dass die Stärke der Erregung zweier Glieder der Spannungsreihe gleich ist der Summe der Erregung aller Zwischenglieder.

Wird dem Kupferende der Metallkette, die mit Zink beginnt, ein nicht isolirter Zinkstreifen angereiht, so entbindet sich negative Elektricität bis zur Dichtigkeit $2\,d = 2\,(d' + d'' + d''')$ an der Berührungsstelle des Kupfers und verbreitet sich von hieraus ungehindert über alle Kettenglieder. Auf dem vordersten Zink verschwindet daher alle freie Elektricität. Das Eisen erhält $-E$ von der Dichtigkeit $2\,d'$; das Blei $-E$ von der Dichtigkeit $2\,(d' + d'')$; das Kupfer $-E$ von der Dichtigkeit $2\,d$; die Differenz der beiden äussersten Glieder ist folglich 0.

Auf ähnliche Weise erklärt es sich, warum Platin oder Kohle und überhaupt ein Körper, der in der Spannungsreihe dem Sauerstoff näher steht als Kupfer und Zink, zwischen diesen beiden Metallen eingeschaltet, ihre elektrische Differenz nicht verändern kann.

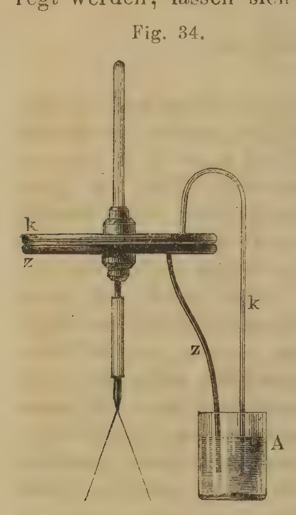
In welcher Ordnung mithin verschiedene Glieder der Spannungsreihe an einander gereihet werden mögen, ihre elektrische Differenz wird immer derjenigen der beiden Endglieder bei unmittelbarer Berührung entsprechen. An der Berührungsstelle von Sauerstoff und Kalium muss folglich die grösste elektrische Erregung entstehen, welche durch Körper, die eine Stellung in der Spannungsreihe behaupten, überhaupt erzielt werden kann.

Die Spannungsreihe gilt zwar vorzugsweise für die chemisch ein-

fachen Stoffe, indessen kennt man auch mehrere zusammengesetzte Körper, die eine feste Stellung in derselben einnehmen, insbesondere unter den Oxyden und Schwefelmetallen. Z. B. Zinnoxyd, Eisenoxyd, Braunstein, Schwefelkies, Schwefelblei u. a. m. sind in diesem Falle. Man findet, dass die Metalle durch Aufnahme von Sauerstoff oder Schwefel hinsichtlich ihres elektrischen Verhaltens dem negativen oder Sauerstoffende der Spannungsreihe näher rücken. Z. B. Braunstein nimmt seine Stellung über dem Platin, während die metallische Grundlage dieser Verbindung in die Nähe des Zinks gesetzt werden muss.

Die Mehrzahl der zusammengesetzten Körper, zumal im flüssigen Zustande, wenn schon sie bei der Berührung mit Metallen elektrisch erregt werden, lassen sich nicht in die Spannungsreihe einführen. Man tauche einen Kupferstreifen, Fig. 34, neben einem Zinkstreifen in gewöhnliches Wasser, doch so, dass sie sich nicht berühren können. Das obere Ende des ersteren werde sodann mit der Kupferplatte, das obere Ende des anderen mit der Zinkplatte des Condensators verbunden. Wenn nun das Wasser eine feste Stellung in der Spannungsreihe einnähme, so müsste eine Ladung erfolgen, wie bei der unmittelbaren Verbindung beider Condensatorplatten durch einen Kupferdraht. Es tritt aber gerade der entgegengesetzte Fall ein; die Zinkplatte wird negativ, die Kupferplatte wird positiv geladen. Da beide Metalle bei diesem Versuche in keiner unmittelbaren Berührung standen, so folgt, dass die erhaltene Ladung das zusammengesetzte Resultat ist der elektrischen Einwirkung des Kupfers und Zinks auf das Wasser. Wässerige Auflösungen, Salzlösungen, Säuren verhalten sich qualitativ ganz ähnlich. Auch der menschliche Körper, wenn er die Verbindung beider Condensatorplatten vermittelt, Holz, wenn es Feuchtigkeit genug enthält, um die Elektricität zu leiten, lufttrockenes Papier und viele andere Körper sind in diesem Falle.

Fig. 34.



Um die unmittelbare elektrische Einwirkung eines Metalls auf eine Flüssigkeit zu prüfen, bedient man sich eines Condensators, dessen untere Platte aus dem betreffenden Metalle verfertigt und auf einem sehr empfindlichen Elektroskope befestigt ist; als Deckelplatte dient eine möglichst dünne geschliffene und unten gefirnisste Glasscheibe, auf deren obere reine Fläche die Flüssigkeit entweder unmittelbar ausgebreitet wird, oder die man mit durch die Flüssigkeit benetztem Löschpapier bedeckt. Die Verbindung wird dann wie gewöhnlich durch einen Metalldraht hergestellt. So hat man gefunden, dass das Zink bei der Berührung mit Wasser und wässerigen Lösungen stets $-E$ aufnimmt. Kupfer wird durch Wasser und manche Salzlösungen ebenfalls negativ elektrisch, aber viel weniger stark als das Zink. Bei der Berührung mit Salpetersäure, welche das Zink negativ elektrisch macht, wird das Kupfer positiv. Das Platin erregt Salzlösungen und Säuren negativ elektrisch, während es selbst positiv wird.

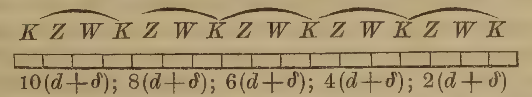
Das eigenthümliche elektrische Verhalten der Metalle bei der Be-

rührung mit zusammengesetzten flüssigen Leitern macht es möglich, dem Condensator, selbst dann, wenn die Platten derselben gleichartig sind, durch Vermittelung eines aus mehreren Leitern zusammengesetzten Schliessungsbogens eine elektrische Ladung zu ertheilen. Bewerkstelligt man z. B. die Verbindung beider Kupfercondensatorplatten durch eine Kette aus Kupfer, Wasser, Zink, so wird eine stärkere Ladung erhalten, als Kupfer und Zink allein überhaupt hervorbringen können.

K Z W K

Der Grund ist, weil die von der Einwirkung des Wassers abstammende $-E$ des Zinks sich ungehindert über das mit dem Zink verbundene Kupfer verbreiten kann, während die $+E$ des Wassers eben so ungehindert auf das damit in Berührung stehende Kupfer überströmt. Nur ein Theil dieser Wirkung wird durch die in entgegengesetztem Sinne eintretende des Wassers auf Kupfer wieder zernichtet. Gesetzt, die Stärke der gleichzeitigen Erregung beider Metalle durch das Wasser entspreche der Differenz $2\,\delta$, die des Zinks mit Kupfer der Differenz $2\,d$, so muss sich an beiden Enden der Kette, wenn schon sie aus gleichartigem Stoffe (in unserem Beispiele aus Kupfer) bestehen, ein elektrischer Unterschied von der Grösse $2\,(d+\delta)$ ausbilden. Wäre z. B. das eine Kupfer in leitende Verbindung mit der Erde gesetzt, so würde sich auf der Oberfläche des anderen freie Elektricität von der Dichtigkeit $2\,(d+\delta)$ ansammeln.

Diese freie Elektricität verbreitet sich eben so leicht und bis zur Grenze derselben Dichtigkeit über jeden anderen guten Leiter, der sich dem einen oder anderen Kupferende anschliesst. Werden daher mehrere ähnliche elektrische Systeme in gleicher Ordnung an einander gereihet, und das eine Ende mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt,



so fliesst die freie Elektricität des ersten Systems auf das zweite und alle folgenden über, die freie Elektricität des zweiten Systems auf das dritte und alle folgenden u. s. f. Nach eingetretenem Gleichgewichtszustande muss sich folglich am äussersten isolirten Ende der Kette freie Elektricität in einem Grade der Verdichtung angehäuft haben, welcher zur Anzahl verbundener Systeme in geradem Verhältnisse steht. Der Grad elektrischer Verdichtung, welcher mittelst einer auf diese Weise zusammengesetzten elektrischen Kette erhalten werden kann, ist, wie man leicht sieht, ohne Grenzen und hängt nur von der Anzahl mit einander verbundener Glieder ab.

Die zusammengesetzte elektrische Kette, auch Volta'sche, Galvani'sche Kette genannt, wurde zuerst in Form einer Säule aufgebaut, indem man eine Anzahl Zink-Kupferplatten, je das eine Paar von dem anderen durch eine mit Flüssigkeit (Wasser, Salzlösung, verdünnte Säure) getränkte Papp- oder Filzscheibe getrennt, auf einander folgen liess. Zink und Kupfer waren der Bequemlichkeit wegen gewöhnlich zusammengelöthet. Man hat seitdem noch mannigfaltige andere Formen der Zusammenstellung für bequem oder nützlich gehalten. Der Name elektrische Säule oder Volta'sche Säule ist indessen, ohne Rücksicht auf die Form, für jede Art zusammengesetzter elektrischer Ketten geblieben.

Die beiden Endpunkte einer Säule nennt man ihre Pole, und zwar das Ende, an welchem positive Elektricität abgeleitet werden kann, den positiven Pol (auch wohl Zinkpol, weil nach dieser Seite hin gewöhnlich eine Zinkplatte den Schluss der Säule bildet), das andere Ende, welches das negative Fluidum liefert, den negativen Pol oder Kupferpol.

Die elektrische Säule ist ein Behälter für beide Elektricitäten. Sie liefert die eine wie die andere in mannigfaltigen Abstufungen der Dichtigkeit und, so lange ihre Wirksamkeit anhält, in ausserordentlich grosser Menge. Als Mittel, das Verhalten der Säule im Gleichgewichtszustande zu studiren, eignet sich vorzugsweise die sogenannte trockene Säule (Deluc'sche, Zamboni'sche, auch Jäger'sche Säule). Zur Verfertigung derselben ist das folgende Verfahren besonders empfehlenswerth. Blätter von unechtem Silberpapier werden auf der Papierseite mit fein geschlämmtem Graphit- oder Braunsteinpulver, das man durch Befeuchtung mit Leimwasser in eine breiartige Masse verwandelt hat, dünn überstrichen. Nachdem die so vorbereiteten Blätter, die also auf der einen Seite mit einem dünnen Ueberzuge von Zinn, auf der anderen Seite mit einem dünnen Ueberzuge von Graphit oder Braunstein versehen sind, trocken geworden, schneidet man daraus Scheiben von beliebigem, z. B. von 2 Zoll Durchmesser. Eine grosse Anzahl, 1000 bis 2000 solcher Scheiben, im lufttrockenen Zustande, je die Zinnseite der einen auf die Braunsteinseite der anderen aufeinander geschichtet und zwischen zweien etwas grösseren Metallplatten mittelst Seidenschnüren zusammengehalten, bilden eine trockene Säule. Ihre Wirksamkeit gewinnt nichts durch starkes Zusammenpressen der Scheiben. Eine elegantere Form dieses Apparates kann dadurch erhalten werden, dass man sämmtliche Scheibchen in der Mitte durchbohrt und auf einen massiven Glasstab schiebt, der dann zugleich die beiden Endplatten trägt, zwischen welchen die Scheibchen gepackt sind. Es ist leicht einzusehen, dass bei dieser Säule das Papier die Stelle der feuchten Schicht ersetzen soll; da jedoch Papier weit schlechter leitet als Wasser und wässerige Lösungen, so wird die von einer trockenen Säule abgeleitete Elektricität vergleichungsweise nur langsam wieder ersetzt. Man stelle eine trockene Säule, an welcher je von dem hundertsten Scheibchen eine leitende Zunge hervorsteht, auf ein Elektrometer. Angenommen, der positive Pol sei nach unten gekehrt und man berühre die zweitunterste Zunge mit dem Finger. Die hundert ersten Scheiben bilden dadurch gleichsam eine kleine Säule für sich, deren unteres (positives) Ende mit dem Elektrometer, deren oberes Ende mit der Erde in Verbindung steht. Jenes empfängt folglich Elektricität aus einer Quelle, worin dieselbe bis zum hundertfachen Betrage der erregenden Kraft jedes einzelnen aus Graphit, Zinn, Papier, Graphit gebildeten Elektromotors verdichtet ist. Man merke die Grösse des Ausschlages der Goldblättchen und berühre dann die dritte Zunge (die also die Grenze einer Säule von zweihundert Scheiben bezeichnet), hierauf die vierte, die fünfte u. s. w. Die hierdurch erfolgenden Ablenkungen der Elektrometerpendel werden der doppelten, dreifachen, vierfachen elektrischen Dichtigkeit u. s. w. entsprechen.

Fig. 35.

Die Dichtigkeitszunahmen der Elektricität stehen demnach, ganz so wie es sich theoretisch voraussehen liess, im geraden Verhältnisse zu der Anzahl gleichartiger Elemente, woraus die Säule zusammengesetzt ist.

Wird der negative Pol ableitend berührt, so zeigt sich an dem positiven Pole die grösste elektrische Anhäufung, welche durch die Kraft der Säule bewirkt werden kann. Elektricität von derselben Dichtigkeit theilt sich jedem Leiter mit, der mit diesem Pole in Verbindung gesetzt wird, vorausgesetzt nur, dass der Umfang desselben nicht von unbegrenzter Grösse ist. An allen übrigen Punkten der Säule findet sich ebenfalls nur $+E$, deren Dichtigkeit nach dem negativen Pole hin stufenweise abnimmt. Dreht man die Säule herum, so dass nunmehr der negative Pol auf der Elektrometerplatte ruht, und berührt man den positiven Pol, so erfolgt ein eben so starker Ausschlag als vorher, aber jetzt durch angehäufte $-E$, deren Dichtigkeit, ganz so wie vorher ihr Gegensatz, in arithmetischer Folge nach dem anderen Ende hin sich vermindert. Hieraus geht hervor, dass durch die Berührung eines Pols, nicht bloss von diesem, sondern von jedem einzelnen Elemente, eine der ganzen elektrischen Differenz der Säule entsprechende Menge von freier Elektricität fortgeführt worden ist. Diese Differenz oder die ihr entsprechende Dichtigkeit des elektrischen Fluidums sei $2\,D$.

Man berühre die Mitte der Säule. An dieser Stelle sinkt dadurch die Dichte von D auf 0 herab. Zugleich findet man, dass das freie Fluidum des einen Pols um die Hälfte, nämlich von der Dichtigkeit $2\,D$ bis zu D vermindert worden ist, während an dem anderen Pole (an welchem sich vorher keine freie Elektricität vorfand) das ungleichnamige Fluidum ebenfalls mit der Dichtigkeit D zum Vorschein kommt. Jedem Elemente der Säule ist folglich durch die ableitende Berührung des mittelsten Elementes freie Elektricität von der Dichtigkeit D entzogen worden. Auf gleiche Weise lehrt der Versuch, dass durch die Berührung irgend eines anderen Punktes der Säule nicht nur dem betreffenden, sondern zugleich jedem anderen Elemente freie Elektricität von der an der Berührungsstelle herrschenden Dichte entführt wird, dagegen die ganze elektrische Differenz $2\,D$ stets unverändert bleibt.

Isolirt man die Säule und setzt dann einen isolirten Leiter von begrenztem Umfange mit irgend einem Elemente derselben in Verbindung, so geht eine Menge von Elektricität darauf über, wie wenn dieses Fluidum über den ganzen Umfang der Säule mit einer, derjenigen an der Berührungsstelle gleichen Dichtigkeit verbreitet wäre.

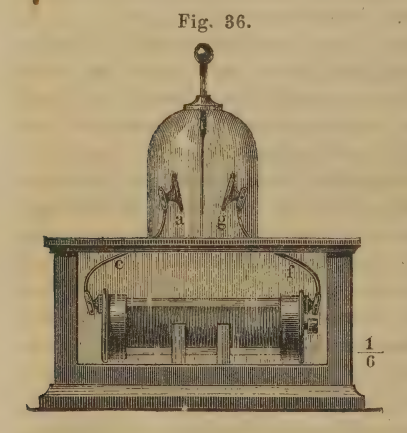
Alle diese Eigenschaften der Säule sind nothwendige Folgen des schon früher betrachteten Verhaltens eines einzelnen elektrischen Paars. Es sei u die Dichtigkeit der freien Elektricität an irgend einem Punkte der Säule; u' die in Folge der Berührung mit einem Körper, dessen elektrische Capacität R sein mag, veränderte Dichtigkeit an dieser Stelle, so ist, wenn die elektrische Capacität der Säule selbst mit r bezeichnet wird: $(u - u')\,r = u'R$. Daher $u' = \frac{u\,r}{R + r}$. Wäre z. B. $R = r$, so entweicht von jedem Elemente eine der Dichtigkeit $\frac{u}{2}$ entsprechende Elektricitätsmenge.

Obschon der Grad elektrischer Verdichtung der durch Zusammen-

setzung einer genügenden Anzahl Erregerpaare erzielt werden kann, theoretisch betrachtet ohne Grenzen ist, so würde doch, um mittelst einer Säule Elektricität von der Dichte zu gewinnen, wie man sie z. B. auf dem Conductor der Maschine erhält, eine ausserordentlich grosse Anzahl Paare erforderlich sein. Bei den trockenen Säulen, da sie keinen grossen Raum einnehmen und ihre Wirksamkeit lange Zeit (unter günstigen Umständen viele Jahre hindurch) anhält, lässt sich die Aufeinanderschichtung sehr vieler Paare am leichtesten bewerkstelligen. Man hat an mehreren Orten solche Säulen von acht- bis zehntausend Paaren zusammengesetzt, deren Wirksamkeit kräftig genug war, um, wenn der eine Pol mit der Hand gefasst wurde, aus dem anderen kleine Funken in Menge ausziehen zu können. Mit Hülfe eines elektrischen Verstärkungsapparates (Franklin'sche Tafel, Condensator) kann man indessen auch die Elektricität kleinerer Säulen bis zum Ueberspringen eines lebhaften Funkens verdichten; und da die von der Säule abgeleitete Elektricität sich mit Schnelligkeit immer wieder ersetzt, so lassen sich solche Versuche oft hinter einander wiederholen.

Die trockene Säule bildet einen wesentlichen Bestandtheil eines Elektroskops von ausserordentlich grosser Empfindlichkeit, des Bohnenberger'schen oder des Säulenelektroskops. Dieses Instrument, Fig. 36, besteht aus einer trockenen Säule von 800 bis 1000 Scheibchen von 1,5 Zoll Durchmesser, die in einem dickgefirnissten Glascylinder eingeschlossen und in einem passenden Kästchen von Holz in horizontaler Lage befestigt ist. Der Glascylinder ist an beiden Enden mit Metallkappen geschlossen, die mit den Polen der Säule in directer leitender Verbindung stehen, und folglich die Elektricität derselben annehmen müssen. Mittelst zweier Drähte, die aus einem im Deckel des Kastens angebrachten Spalt hervorragen und mit den Metallfassungen des Cylinders durch Gelenke verbunden sind, kann nun die Elektricität heraufgeführt und auf zwei kleinen Scheibchen von Messing von 8 Linien Durchmesser, mit den Enden der Drähte ebenfalls durch Gelenke zusammenhängend, verbreitet werden. Diese Scheibchen bilden also die eigentlichen Endpunkte der Säule. Sie können vermittelst der Gelenke beliebig einander genähert oder von einander entfernt und doch zugleich beide Flächen in verticaler Stellung und also parallel einander gegenüber erhalten werden. Zwischen beiden schwebt ein langes, schmales Goldblättchen, das, ähnlich wie bei anderen Elektroskopen in einer Glasglocke, am unteren Ende eines wohl isolirten Drahtes hängt, dessen oberes aus der Glocke hervorgehendes Ende die Platte eines Condensators oder eine andere Metallplatte trägt. Das Goldblättchen kann zwischen beiden Polen, wenn dieselben nicht gar zu nahe stehen, leicht eine Gleichgewichtslage annehmen. Aber die geringste Menge von Elektricität, die man ihm ertheilt, ändert diese Lage; es wird sich nämlich von dem gleichartig elektrischen Pole entfernen, dem ungleichartig elektrischen nähern, bis zur Herstellung einer

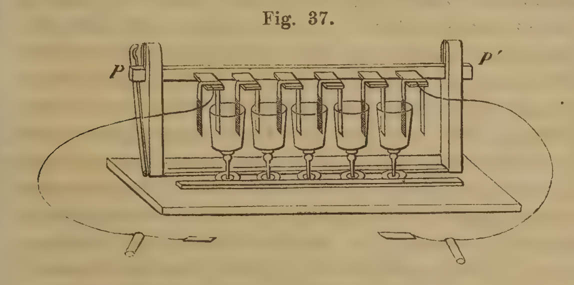
Fig. 36.



neuen Gleichgewichtslage, oder selbst bis zum Anschlagen an dem Polende. Die Grösse und Schnelligkeit dieser Bewegung gewährt ein oberflächliches Urtheil über die Stärke der mitgetheilten Elektricität, und die Richtung des Weges zeigt die Qualität derselben an. Soll das Blättchen genau in der Mitte zwischen beiden Polen hängen, so ist es nothwendig, dass beide stets mit Elektricität von gleicher absoluter Dichtigkeit behaftet bleiben. Zu diesem Zwecke befindet sich in der Mitte des Glascylinders eine in der Zeichnung weggelassene Oeffnung, durch welche ein Messingdraht bis zu dem Mittelpunkte der Säule eindringt. Das äussere Ende desselben ist mit einem kleinen, aus dem Holzkasten isolirt hervorstehenden Knopfe versehen. So oft letzterer mit dem Finger berührt wird, erhalten beide Pole eine Ladung von gleicher absoluter Dichtigkeit.

Elektrische Ketten, aus Metallen und Flüssigkeit zusammengesetzt, können ohne grosse Umstände nicht sehr viele Glieder enthalten. Die freie Elektricität an ihren Polen äussert aus diesem Grunde in der Regel (unmittelbar) selbst auf die empfindlichsten Goldblattelektrometer keine sichtbare Wirkung. Um das statische Verhalten einer nassen Säule zu prüfen, lässt sich daher der Condensator nicht entbehren. Fig. 37 zeigt eine kleine zusammengesetzte Kette, die so eingerichtet ist, dass mittelst Leitungsdrähten jedes Glied derselben für sich, oder auch mehrere oder alle Glieder zusammen mit dem Condensator verbunden werden können. Sämmtliche zusammengelöthete Zink- und Kupferstreifen hängen auf hervorstehenden, gefirnissten Zungen einer Latte PP', die zwischen Einschnitten der Pfeiler P und P' auf und nieder beweglich ist. Die Metalle können auf diese Weise gleichzeitig in die Flüssigkeiten eingetaucht und gleichzeitig wieder herausgenommen werden; eine Anordnung, welche deshalb nothwendig ist, weil nasse Säulen nur kurze Zeit in voller Wirksamkeit bleiben. Je ein Kupferstreifen mit dem Zinkstreifen des folgenden Paars tauchen in die Flüssigkeit desselben Becherglases, wodurch die Ordnung: Zink, Kupfer, Flüssigkeit, Zink u. s. f. hergestellt wird. Die Elektricität an den Polen dieser Säule, die mit Bequemlichkeit aus nicht mehr als 20 bis 30 Gliedern bestehen kann, ist so schwach, dass das Holz im lufttrockenen Zustande als vollkommener Nichtleiter dafür angesehen werden kann.

Fig. 37.



Wird der Condensator nach einander durch ein, zwei, drei und mehr Paare geladen, so findet man, was sich bei der trockenen Säule schon durch die unmittelbare Einwirkung auf das Elektrometer gezeigt hat, dass die Ladungen der Anzahl der Paare proportional sind, und dass also die elektrische Differenz von einem Paare zum anderen sich stufenweise vergrössert. Es ist bei diesen Versuchen ganz gleichgültig, ob die Leitungsdrähte beide oder ob nur einer derselben isolirt zu dem Condensator geführt wird. Man sieht hieraus, dass die elektrische

Differenz der ganzen Kette, gleich wie die eines einzigen Gliedes derselben, eine beständige Grösse ist.

Die elektrische Kraft der Säule ändert sich begreiflicher Weise auch mit der Natur der Stoffe, woraus sie gebildet ist. Vertauscht man z. B. das Kupfer mit Platin oder besser noch mit dichter Kohle, so vergrössert sich unter sonst gleichen Verhältnissen die elektrische Differenz, weil diese Körper in der Spannungsreihe weiter als das Kupfer von dem Zink entfernt liegen.

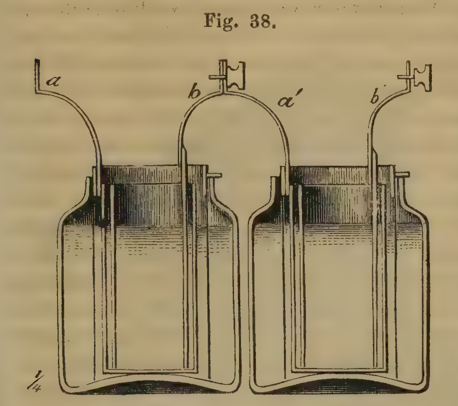
Die Beschaffenheit der Flüssigkeit ist nicht weniger von Bedeutung, weil verschiedene Flüssigkeiten auf die eingetauchten Metalle eine sehr ungleiche elektrische Einwirkung äussern. Z. B. das Platin wird vom Wasser in geringem Grade negativ, von verdünnter Schwefelsäure aber, und mehr noch von Salpetersäure positiv erregt. Das Zink wird negativ bei der Berührung mit Wasser und Säure. In einer Kette nach der Ordnung: Zink, Platin, Wasser, Zink, zusammengestellt, ist folglich die Einwirkung zwischen Platin und Wasser derjenigen der übrigen Stoffe entgegengesetzt. Vertauscht man aber das Wasser mit Säure, so addirt sich die elektromotorische Thätigkeit der letzteren auf das Platin zu den an den übrigen Contactstellen stattfindenden Erregungen. Die elektrische Differenz muss daher wachsen.

Die Flächengrösse der in Berührung stehenden Leiter hat keinen Einfluss auf die Stärke der bewegenden Kraft einer Säule oder auf die an ihren Polen hervortretende elektrische Differenz; denn die Stärke der Erregung an jeder Contactstelle hängt nicht von der Anzahl der Berührungspunkte, sondern lediglich von der chemischen Natur der in Berührung stehenden Stoffe ab. Mit der Zahl der Berührungspunkte vermehren sich aber die Uebergangsstellen für das erregte elektrische Fluidum; wenn unvollkommene Leiter, wie Flüssigkeiten, Bestandtheile einer Kette bilden, äussert daher die Flächengrösse einen wesentlichen Einfluss auf die Schnelligkeit, womit die entladene Säule ihre frühere Ladung wieder annimmt. Man begreift demnach, dass, um recht grosse Mengen von Elektricität mittelst einer elektrischen Kette in Bewegung setzen zu können, es nothwendig wird, Metallflächen (z. B. Zink- und Kupferstreifen) von bedeutendem Umfange einander gegenüber in die Flüssigkeit einzutauchen (zu vergl. Calorimeter), ungeachtet die Wirkung auf das Elektrometer nicht im Geringsten dadurch verstärkt werden kann. Mannigfaltig veränderte Formen, die man im Laufe der Zeit der elektrischen Säule gegeben hat, sollten hauptsächlich bezwecken, für die entwickelten Elektricitäten aus dem Raume der Säule selbst einen möglichst erleichterten Abfluss zu gewinnen. Mit Umgehung des grösseren Theils dieser Anordnungen, welche, wenn auch von grossem Interesse für die Geschichte der Elektricitätslehre, doch für die Zwecke des Chemikers bedeutungslos sind, weil sie mit dem Fehler behaftet sind, einen grossen Theil ihrer anfänglichen Wirksamkeit nach wenigen Augenblicken der Benutzung einzubüssen, wenden wir uns jetzt zu solchen elektrischen Ketten, welche die Eigenschaft besitzen, ihre ursprüngliche Kraft längere Zeit hindurch ziemlich unverändert beizubehalten.

Constante Kette. Gegenwärtig gebraucht man fast ausschliesslich nur noch die sogenannten constanten elektrischen Ketten. Die Fig. 38 giebt den Durchschnitt von zwei Elementen einer constanten Kette von sehr zweckmässiger und vielfach erprobter Einrichtung in

$^1/_4$ der natürlichen Grösse. Jedes einzelne Element besteht aus einem Glasbecher, der eine gesättigte, mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung von Kupfervitriol, oder von der gewöhnlichen concentrirten Salpetersäure des Handels, oder nach Befinden auch eine andere Flüssigkeit enthält. In die Kupferlösung taucht ein Kupferblech, in die Salpetersäure ein Platinblech, in beiden Fällen cylindrisch umgebogen, so dass es eine poröse Thonzelle, welche in der Mitte des Bechers eingesenkt ist, fast umschliesst. Diese Zelle ist mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil concentrirter Säure auf 4 Theile Wasser) gefüllt, in welche oberflächlich amalgamirtes Zink, ebenfalls in Form eines hohlen, seitlich aufgeschlitzten Cylinders, eintaucht. Ein an hervorragender Zunge des Zinkcylinders angelötheter Kupferstreifen *b* wird mit einem ähnlichen von dem Kupfercylinder des zweiten Elementes hervorstehenden Streifen *a'* verbunden, und so der Uebergang von einem Gliede der Kette zum andern vermittelt. Soll statt des Kupferblechs ein Platinblech angewendet werden, so klemmt man den oberen Rand desselben zwischen zwei concentrische Kupferringe, von welchen der äussere federnde mit einer Schraube versehen ist. Mittelst seitlich angebrachter Stifte ruht er auf dem Rande des Glases (Fig. 39). Die zwischen den Ringen entstehenden Fugen werden mit Wachs ausgegossen, um diese Vorrichtung behufs der Reinigung nicht zu oft auseinander nehmen zu müssen. Bei dieser Vorsicht lässt sich ganz dünnes Platinblech mit Vortheil benutzen.

Fig. 38.



Die Platinkette ist bedeutend wirksamer als die Kupferkette. Mit Umgehung des theuren Platins kann man denselben Vortheil mittelst eines hohlen Kohlencylinders, wie Fig. 40 gestaltet, erzielen. Derartige

Fig. 39.

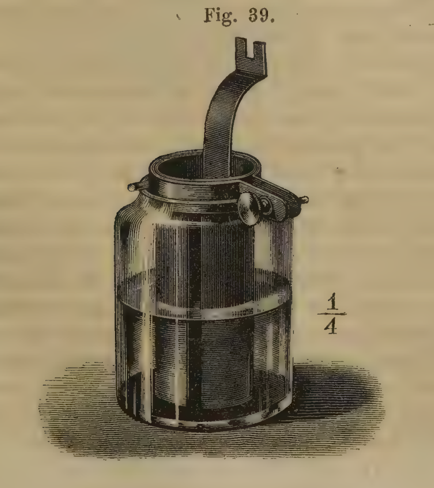
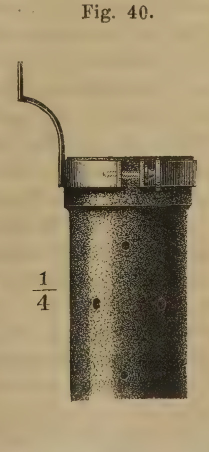


Fig. 40.



Cylinder erhält man aus einem fein gepulverten Gemenge von völlig ausgeglühten Kohks mit möglichst backenden Steinkohlen, die in Formen von Eisenblech bei mässigem Kohlenfeuer zusammengeschmolzen und geglüht werden. Die so erhaltene sehr poröse Masse wird mit concentrirter Zuckerlösung getränkt, getrocknet und bis zum starken Weissglühen erhitzt, wodurch sie eine grosse Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit gewinnt. Die genauere cylindrische Form ertheilt man ihr auf der Drehbank. Die in der Zeichnung angegebenen kleinen Oeffnungen sind für die freie Cirkulation der äusseren und inneren Flüssigkeit nothwendig. Der obere Rand des Kohlencylinders, so weit er über das Glas hervorragt (etwa 1 Zoll hoch), wird in Wachs getränkt, wodurch, ohne die Leitfähigkeit bemerkbar zu schwächen, das Eindringen der Salpetersäure bis an diesen Theil der Kohle vollständig gehindert wird[1]). Während des Gebrauches umschliesst den oberen Rand des Cylinders ein federnder Kupferring, dessen Innenfläche durch Anziehen einer Schraube so stark wider die Kohle gedrückt wird, als erforderlich, um der Elektricität eine genügende Anzahl Uebergangspunkte zu bieten. Das Tränken mit Wachs des oberen Randes der Kohle muss zuweilen, bei häufigem Gebrauche alljährlich, erneuert werden, damit der Rand trocken bleibt und die Säure nicht bis zum Kupferringe heraufgesogen werden kann. Beim Auseinandernehmen der Kette müssen die federnden Ringe stets abgenommen und mit trockenem Sande abgerieben werden, um einen durch Einwirkung der salpetersauren Dämpfe etwa gebildeten Oxydanflug zu entfernen. Die sehr geringe damit verbundene Mühe belohnt sich reichlich durch gleichförmigere und verstärkte Wirksamkeit der Kette. Die Kohlencylinder, mit Uhrgläsern bedeckt, können in dicht geschlossenen Räumen ohne Nachtheil in der Salpetersäure bis zu deren Abnutzung bleiben. Nur muss der obere Rand, wenn sich Feuchtigkeit darauf niedergeschlagen haben sollte, vor dem Gebrauche mit Löschpapier sorgfältig abgetrocknet werden. Die Salpetersäure vermischt man, theils um sie vollständiger ausnutzen zu können, theils um einen geringen Leitungswiderstand dauernd zu erhalten, mit $^1/_6$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure.

Die beständige Zink-Kupferkette führt den Namen Daniell'sche Kette. Die beständige Zink-Platinkette wird Grove'sche, die beständige Zink-Kohlenkette Bunsen'sche Kette genannt.

Die Bunsen'sche Kohle, so wie die noch dichtere Kohle, die sich in den Gasretorten absetzt, wird häufig auch in Plattenform angewendet. Die Fig. 41 giebt die Ansicht des ersten Plattenpaars einer solchen Kette mit der Thonzelle. Die letztere bildet ein rechteckiges Gefäss mit ebenen Seitenwänden, und ist daher sehr zerbrechlich. Sie ist, wie man sieht, auf zwei Seiten vom Zink umfasst, was den Vortheil bietet, dass die beiden Flächen der Kohle die Cirkulation der Elektricität begünstigen. Andererseits stehen Zink und Kohle weiter von einander entfernt, als bei der cylindrischen Form erforderlich ist, wodurch die Leitfähigkeit wieder etwas vermindert wird. Die elektromotorische Kraft beider Formen der Kohlenkette ist natürlich gleich, und bei zusammengesetzten Ketten der Anzahl Glieder proportional. Die Platten-

[1]) Näheres über die Zubereitung dieses Materials findet man in Pogg. Annal. Bd. XLV, S. 265.

form wird häufig als sparsamer bezüglich des Verbrauchs an Salpetersäure empfohlen. Diese Annahme ist jedoch, wie sich bei genauerer Vergleichung ergiebt, unrichtig. Die rectanguläre Thonzelle, in welcher die Kohlenplatte steht, nimmt reichlich so viel Säure auf als zwei Bunsen'sche Becher der vorher beschriebenen Art; und da diese Säure nach dem Gebrauche der Kette nicht in der Zelle bleiben kann, so gehen die von dem porösen Thone und von der Kohle aufgesogenen Mengen stets verloren. Eine wirkliche Ersparung an Salpetersäure kann bei einer Zink-Kohlenkette mit massivem Kohlencylinder, Fig. 42 erzielt werden. In letzterem befindet sich entlang der Cylinderachse eine Höhlung von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Centimeter Weite bis zu $\frac{2}{3}$ der Höhe eingebohrt. Dieselbe ist mit feinem Sand ausgefüllt, und dieser wird nach Bedürfniss mit Salpetersäure befeuchtet, welche sich dann durch Capillarwirkung nach der Umfangsfläche der Kohle verbreitet, deren oberen mit Wachs getränkten Rand ein Kupferring umschliesst. Der so eingerichtete Kohlencylinder steht, umgeben von einem hohlen aufgeschlitzten Zinkcylinder, in einem Glase, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure. Um die directe Berührung zwischen Kohle und Zink zu hindern, genügt ein Ring von geschwefeltem Cautschuk, welchen man um die Kohle legt. In dieser Form empfiehlt sich die Bunsen'sche Kette jedoch nur bei kleinen Dimensionen des Kohlencylinders (etwa 9 Centimeter Höhe auf 4 bis 5 Centimeter Dicke) und für mässige Stromstärken.

Fig. 41.

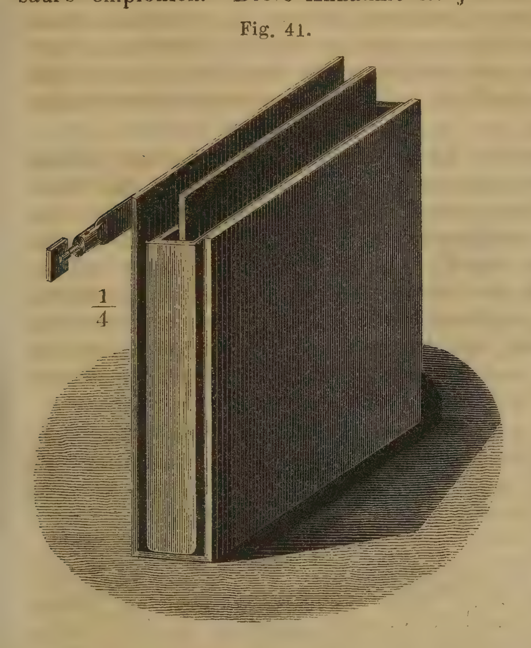
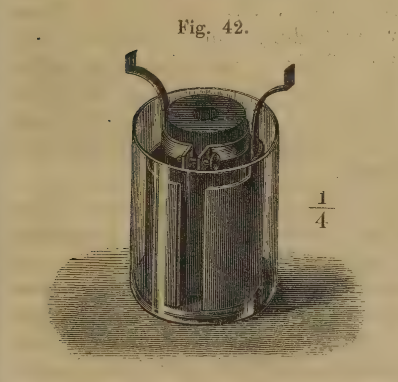


Fig. 42.



Eine Abänderung der Grove'schen Kette ist von Smee empfohlen worden. Sie besteht darin, die Platinplatten durch platinirte Silberplatten zu ersetzen. Diese können bei gleichen Kosten beträchtlich dicker als jene genommen werden, und sind dadurch haltbarer.

Zu demselben Zweck hat Callan platinirte Bleiplatten in Vor-

schlag gebracht. Sie scheinen sich jedoch auf die Dauer eben so wenig bewährt zu haben, als die von demselben Physiker ausgeführten constanten Ketten aus Zink und Gusseisen. Kasten von Gusseisen dienen bei der zuletzt genannten Kette zu gleicher Zeit als Behälter zur Aufnahme von Salpetersäure und als Ersatz für das Platin. In der Salpetersäure steht eine poröse Zelle, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, und in dieser das Zink.

In Räumen, in welchen der Gebrauch der Salpetersäure belästigend oder schädlich wirkt, kann man dieselbe, unbeschadet der Wirksamkeit der Zink-Kohlenkette, durch eine concentrirte Lösung von saurem chromsauren Kali, vermischt mit $^1/_6$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure, ersetzen. Die Chromsäure-Kohlenkette nutzt sich jedoch weit rascher ab als die Salpetersäure-Kohlenkette; das flüssige Gemisch kann deshalb gewöhnlich nur zu einmaligem Gebrauche dienen. Auch wird es nöthig, die Kohlencylinder nach dem Gebrauche jedesmal auszuwaschen, um das Ansetzen von Chromalaun zu verhindern.

Mit Vortheil lässt sich als flüssiger Leiter in der Kohlenkette anstatt der Salpetersäure auch eine möglichst concentrirte Lösung von Eisenchlorid, versetzt mit etwas Salzsäure, verwenden. Diese Kette ist zwar weniger kräftig als die Salpetersäurekette, aber von lange anhaltender Beständigkeit.

Wirkungen in der geschlossenen Volta'schen Kette. Wenn man beide Pole einer Kette gleichzeitig mit den (durch Salzwasser befeuchteten) Fingern berührt, empfindet man im ersten Augenblicke einen eigenthümlichen Nervenreiz, der, unter dem Einflusse einer sehr starken Säule bewirkt, der Empfindung eines schwachen elektrischen Schlages ganz ähnlich ist. Dieser Reiz ist nur momentan, selbst wenn die Berührung fortdauert. Aber jede Wiederholung des Versuchs, so oft und so schnell hinter einander es geschehen mag, erneuert die Empfindung; und diese Eindrücke in schneller Folge auf einander lassen sich bis ins Unerträgliche steigern.

Die elektrische Spannung an den Polen einer Volta'schen Kette, selbst wenn diese aus mehreren hundert Paaren gebildet ist, ist gleichwohl so gering, dass die dünnste messbare Luftschicht zwischen den Polen den Uebergang beider Elektricitäten zu einander vollkommen unterbricht. Durch allmälige Annäherung bis zur endlichen Berührung gut leitender Fortsätze der Pole lässt sich daher kein Funke erhalten; es sei denn, dass man mit Säulen von 1000 und mehr Paaren experimentirt. Im Augenblicke der Unterbrechung einer zuvor geschlossenen, wenn auch nur aus einem einzigen constanten Element bestehenden Kette erhält man jedoch stets eine Lichterscheinung an der Unterbrechungsstelle, den sogenannten Trennungsfunken. Derselbe ist die Folge eines Erglühens derjenigen Metalltheile, welche unmittelbar vor der vollständigen Unterbrechung die letzten Uebergangspunkte beider Elektricitäten zu einander bildeten.

Es ist dargethan, dass durch das ganze leitende System der geschlossenen elektrischen Kette, in Folge der fortdauernden Elektricitätserregung und der Wiedervereinigung der erregten Elektricitäten, oder in Folge des eigenthümlichen elektrischen Bewegungszustandes, dem man den Namen des elektrischen Stromes gegeben hat, eine

Wärmeentbindung stattfindet, welche so lange dauert, als die Kette geschlossen bleibt, die sich sowohl auf die flüssigen wie auf die festen Leiter erstreckt, und im Allgemeinen sich in den weniger guten Leitern oder da wo dem Strom die grössten Hindernisse entgegenstehen am auffallendsten äussert. Dünne Metalldrähte, insbesondere Platin- und Eisendrähte, können dadurch bis zum Glühen, ja bis zum Schmelzen erhitzt werden. Drähte von Eisen und anderen leicht oxydirbaren Metallen entzünden sich und verbrennen. Diese Wärmeentwickelung hält an, so lange die Stärke des durchgehenden Stromes unverändert bleibt. Eine Abnahme der anfänglichen Erwärmung ist daher immer ein sicheres Zeichen einer Abnahme der Stromstärke.

Magnetische Wirkungen. Eine andere nicht weniger merkwürdige Eigenschaft, welche sämmtliche leitende Bestandtheile der elektrischen Kette in Folge des Stromdurchgangs annehmen, besteht in einer eigenthümlichen magnetischen Thätigkeit, die sich in dem Augenblicke des Schliessens der Kette zu erkennen giebt und sich dann mit unveränderlicher Stärke behauptet, so lange der Strom selbst seine Stärke nicht ändert.

Man bringe einen geraden Metalldraht in die Nähe einer ruhenden, übrigens leicht beweglichen Magnetnadel und richte ihn ungefähr gleichlaufend mit ihrer magnetischen Achse. Dann leite man einen kräftigen elektrischen Strom durch den Draht. Sogleich wird die Nadel abgelenkt werden und erst nach Unterbrechung des Stromes in ihre Ruhelage zurückkehren. Die Richtung der Ablenkung ist verschieden, je nachdem der Draht über oder unter der horizontal schwingenden Nadel hingeht oder, allgemeiner gesprochen, je nach der Lage der Schwingungsebene der Nadel gegen den Draht, und je nach der Richtung, nach welcher die eine und die andere der beiden sich ausgleichenden Elektricitäten, z. B. das positive Fluidum, durch den Draht geht. Sie kann durch die folgende bildliche Vorstellung immer mit Leichtigkeit vorausgesehen werden: »Der Beobachter denke sich in die Richtung des Stromes (worunter man die Bewegungsrichtung der positiven Elektricität versteht) versetzt, den Kopf vorwärts, die Füsse zurück, das Auge gegen die Magnetnadel gerichtet, so wird der positive Pol derselben aus seiner Ruhelage stets links abweichen.«

Dieses Verhalten der Magnetnadel beruht darauf, dass ihre Pole von dem magnetischen Stromleiter im Grunde weder angezogen noch abgestossen werden, sondern dass jeder einen Druck erleidet winkelrecht gegen die durch die Stromlinie und den Pol gelegte Ebene, in der Weise, dass der Nordpol bei freier Beweglichkeit sich links, der Südpol rechts von der Ebene bewegen müsste. Denkt man sich, ein Pol beschreibe in einer die Drahtlinie rechtwinklig durchschneidenden Ebene, um den Durchschnittspunkt als Mittelpunkt, einen Kreis, so wird die magnetische Stromkraft in jeder Lage, die der Pol allmälig annimmt, in gleichem Sinne und immer tangential der Kreisperipherie auf ihn einwirken. Die magnetische Kraft des Drahtes besteht also eigentlich in einem Bestreben, die Pole um die Stromlinie herum zu drehen und zwar beide nach entgegengesetzten Seiten.

Bei frei beweglichen Polen kann diese Umdrehung auch wirklich vor sich gehen, und darauf beruhen die bekannten elektromagnetischen Rotationserscheinungen.

Eine Magnetnadel vermag jedoch diesem Triebe nur so weit zu

folgen, dass sie eine Stellung einzunehmen sucht, in welcher die auf beide Pole gleichzeitig und im entgegengesetzten Sinne einwirkende magnetische Kraft des Drahtes gegen den Stützpunkt der Nadel gerichtet ist und dadurch aufgehoben wird.

Die astatische, d. h. dem Einflusse des Erdmagnetismus entzogene Magnetnadel stellt sich daher senkrecht gegen die Richtung des Stromes und kehrt, aus dieser Lage entfernt, durch eine Reihe von Schwingungen immer wieder in dieselbe zurück. Die gewöhnliche Magnetnadel aber nimmt eine der senkrechten um so näher kommende Stellung, je mehr die ablenkende Kraft des Stromes die richtende Kraft des Erdmagnetismus übertrifft. Betrachtet man den Erdmagnetismus als eine unveränderliche Grösse, so lässt sich die Stärke der Stromkraft aus dem Winkel ableiten, welchen die abgelenkte Magnetnadel mit ihrer früheren Stellung in der natürlichen Ruhelage bildet. Auf diesem Satze beruhen verschiedene Geräthschaften, die man ersonnen hat, die magnetische Kraft eines Stromleiters zu messen. Sie führen alle den gemeinschaftlichen Namen Galvanometer.

So lange der Strom in Bewegung ist, bemerkt man, dass nicht nur der Schliessungsdraht seiner ganzen Länge nach, sondern auch alle übrigen Bestandtheile der den Strom erzeugenden Kette, feste wie flüssige Leiter, magnetisch sind. Sie verlieren aber diese Eigenschaft im Augenblicke des Oeffnens der Kette bis auf die letzte Spur.

Wird ein gerader Schliessungsdraht in der Mitte seiner Länge zurückgebogen, so dass der Strom in dem einen Arme vorwärts und in dem anderen wieder zurücklaufen muss, und bringt man beide Arme so nahe zusammen, dass sie nur noch durch ein isolirendes Seidenband oder einen Papierstreifen getrennt sind, so zeigt sich nicht die geringste Einwirkung auf die von beiden Armen gleich weit entfernte Nadel, ungeachtet jeder Arm entfernt von dem andern eine sichtbare und zwar der des anderen entgegengesetzte Wirkung hervorbringt. Es ergiebt sich hieraus, dass die ablenkende Kraft des einen Drahtes die des anderen vollständig aufgehoben hat. Die magnetische Kraft, welche der Strom erzeugt, muss folglich in jedem Querschnitte des Drahtes eine genau gleiche Stärke besitzen. Dieses Verhalten ändert sich nicht, ob der Schliessungsdraht in den verschiedenen Theilen seiner Länge eine gleiche oder ungleiche Dicke besitzt, ob er seiner Masse nach gleichartig oder aus ungleichartigen Theilen zusammengesetzt ist. Die magnetische Kraft des Stromes ist also gänzlich unabhängig von der Natur des Stoffes, welchen er durchdringt.

Die magnetische Wirksamkeit des elektrischen Stromes hat den Namen Elektro-Magnetismus erhalten. Die darauf gegründeten Werkzeuge, das Dasein der elektrischen Ströme zu erkennen und ihre Stärke zu messen, die Galvanometer, zeichnen sich in gleichem Grade durch die fast unbegrenzte Empfindlichkeit aus, welche man ihnen ertheilen kann, wie durch die äusserste Feinheit und Schärfe der Messungen, welche sie zulassen. Sie erhalten je nach den Zwecken, für welche sie dienen sollen, verschiedene Einrichtungen und Dimensionen. Das wichtigste Galvanometer zum Gebrauche des Chemikers ist die Tangentenbussole.

Durch einen geradlinigen starken Kupferdraht von etwa 1 Metre Länge, der horizontal längs der Ebene des magnetischen Meridians

einer kleinen horizontal schwingenden Magnetnadel gerichtet ist, leite man einen elektrischen Strom von beständiger Stärke. Die Nadel wird aus ihrem Meridiane abgelenkt. Es sei NS (Fig. 43) der Draht, ns die veränderte Stellung der Nadel, φ der Ablenkungswinkel. Die magnetische Kraft des Stromes wirkt auf die Pole s und n der Nadel in einer Richtung, senkrecht gegen die Ebene des magnetischen Meridians. Es bezeichne fs die Richtung und Grösse dieser Kraft, so ist $sb = fs \cos. \varphi$ der Theil davon, welcher den Pol s der Nadel zu drehen strebt. Die gegen denselben Punkt gerichtete Thätigkeit der erdmagnetischen Kraft sei sg, gleichlaufend mit NS und mit dem magnetischen Meridian, so ist $sa = sg \sin. \varphi$ ihre die Nadel richtende Seitenkraft; folglich für die Bedingung des Gleichgewichtes:

Fig. 43.

$$fs \cos. \varphi = sg \sin. \varphi \text{ und } fs = \frac{\sin. \varphi}{\cos. \varphi} sg = sg \operatorname{tang}. \varphi.$$

Für einen anderen Ablenkungswinkel φ' würde man ebenso finden, die zugehörige ablenkende Kraft $f's = sg \operatorname{tang}. \varphi'$ u. s. w., d. h. die Tangenten der Ablenkungswinkel verhalten sich wie die Stromstärken, oder die ersteren können als ein relatives Maass für die Grösse der letzteren gelten.

Streng genommen gilt dieser Satz nur für Magnetnadeln von verschwindend geringer Länge. Erfahrungsmässig erhält man aber eine befriedigende Uebereinstimmung mit dem Ausdrucke desselben in allen Fällen, wo der kürzeste Abstand der Nadel von der Stromlinie wenigstens das 4- bis 5fache ihrer halben Länge beträgt. Bei zunehmendem Abstande, aber unveränderter Stromstärke, vermindert sich die Abweichung der Nadel aus ihrer Ruhelage, und man findet, dass die Tangenten der Ablenkungsbögen, folglich die ablenkenden Kräfte selbst, sich verhalten umgekehrt wie die senkrechten Entfernungen des Mittelpunktes der Nadel vom Drahte [1]).

Diese einfachste Form einer galvanometrischen Vorrichtung ist von sehr beschränkter Brauchbarkeit, weil nur Ströme von bedeutender Stärke während ihres Durchganges durch den geraden Draht eine merkliche Wirkung auf die Nadel hervorbringen können. Man hat daher, um die entfernteren Theile des Drahtes der Nadel näher und in eine mit Bezug auf ihre Wirksamkeit auf die letztere möglichst günstige Lage zu bringen, den Draht kreisförmig um den Mittelpunkt der Nadel herumgebogen. Alle Theile des Kreisstromes wirken mit gleicher Stärke und in gleicher Richtung auf die in seinem Mittelpunkte schwebende, immer als sehr klein vorausgesetzte Magnetnadel; die ablenkende

[1]) Dieses Gesetz bezieht sich auf die Gesammtwirkung des langen geradlinigen Drahtes auf die kleine Magnetnadel. Es lässt sich daraus beweisen, dass die Wirkung eines jeden Querschnittes des Drahtes, oder vielmehr eines jeden Stromelementes, dem Quadrate seines Abstandes vom Mittelpunkte der Nadel verkehrt, und dem Sinus des Winkels, den die Stromrichtung mit der geradlinigen Entfernung des Mittelpunktes der Nadel bildet, direct proportional, folglich für den Fall des kürzesten Abstandes ein Maximum sei.

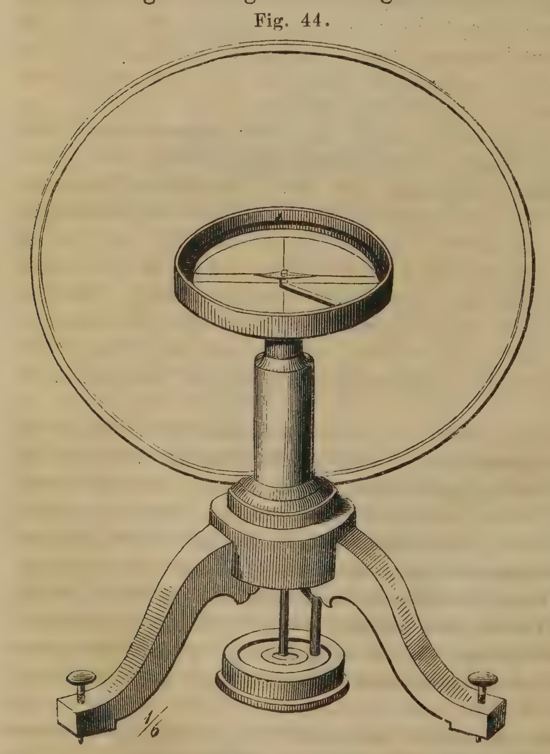
Kraft verhält sich aber wie bei dem geraden Drahte, d. h. sie steht im geraden Verhältnisse der Tangente des Ablenkungsbogens der Nadel und im verkehrten des Halbmessers des Ringes [1]).

Der Ring der Tangentenbussole kann je nach dem Grade der Empfindlichkeit, deren man bedarf, verschiedene Durchmesser erhalten, doch darf derselbe nie so klein werden, dass die Nadel mehr als $^1/_5$ oder höchstens $^1/_4$ desselben beträgt.

Ein höherer Grad der Empfindlichkeit kann dadurch erreicht werden, dass ein langer mit Seide umsponnener Kupferdraht zu mehreren kreisförmigen Windungen neben und über einander um den Mittelpunkt der Nadel herumgebogen wird. Da nämlich jeder Querschnitt eines vom Strome durchflossenen Drahtes eine gleiche magnetische Kraft ausübt, so ist einleuchtend, dass die Einwirkung auf die Nadel, obschon die Stromstärke an und für sich, z. B. die magnetische Wirkung jeder einzelnen Drahtwindung, unverändert bleibt, gleichwohl zunehmen muss verhältnissmässig mit der Anzahl gleich grosser Windungen, welche in ungefähr gleicher Lage um die Nadel gehen. Ein solches zusammengesetztes Drahtgewinde wird daher ein elektromagnetischer Multiplicator genannt.

Die Fig. 44 zeigt eine Tangentenbussole mit einfachem Ringe in $^1/_6$ der natürlichen Grösse. Der Strom geht durch einen grossen und starken kupfernen Reif in der Ebene des magnetischen Meridians. Die Zuleitung geschieht durch einen langen, dicken, kupfernen Stiel, die Ableitung durch eine kupferne Röhre (siehe die Durchschnittszeichnung Fig. 45), welche den Stiel umgiebt, ohne ihn zu berühren. Beide, das zuleitende und ableitende Ende, tauchen in Quecksilbernäpfe, möglichst weit unterhalb des Reifes so aufgestellt, dass sich derselbe um eine verticale durch seinen Mittelpunkt gehende Achse frei drehen lässt.

Fig. 44.



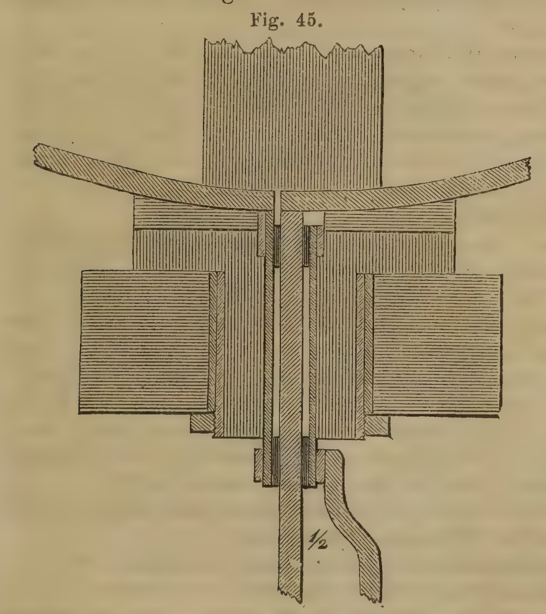
Die Spitze, auf welcher die Magnetnadel ruht, ist entweder der Mittelpunkt selbst, oder

[1]) Die Wirkung eines jeden einzelnen Ringelementes vermindert sich in demselben Verhältnisse, wie das Quadrat des Halbmessers zunimmt, die Anzahl wirksamer

befindet sich doch nahe dabei in der Achse des Ringes. Damit sich bei der Kleinheit der Nadel die Ablenkungsbögen dennoch mit genügender Schärfe beobachten lassen, pflegt man auf der Nadel einen Glasfaden von drei- bis vierfacher Länge zu befestigen, dessen Enden unmittelbar vor der Kreistheilung vorübergehen. Ein Spiegelstreifen, der unter dem Theilkreise auf der waagerechten Bodenfläche der Kapsel aufliegt, sichert während des Ablesens die richtige Stellung des Auges. Vor dem Beginn eines Versuches dreht man den Reif um seine verticale Achse, bis die Nadel auf den Nullpunkt der Scala einspielt.

Da dieses Instrument vorzugsweise für das Messen starker Ströme, wie man deren z. B. zur elektrochemischen Wasserzersetzung bedarf, berechnet ist, so hat man den Querschnitt des kreisförmigen Leiters so gewählt, dass er der bewegten Elektricität keinen merklichen Widerstand entgegensetzen kann. Die Breite des Reifes beträgt 5 Mm., die Dicke 7,5 Mm. auf 400 Mm. Durchmesser. Die beiden Zuleitungsdrähte, welche die Verbindung mit dem Elektromotor vermitteln, erhalten am besten einen ebenso grossen Querschnitt; sie sind mit Seidenband umwickelt und werden auf 1 Meter Länge dicht neben einander fortgeführt, damit ihre Wirkungen auf die Nadel sich wechselseitig aufheben. Die übrigen Theile der elektrischen Kette müssen wenigstens in 1 Meter Entfernung aufgestellt werden, weil man sonst eine Einwirkung derselben auf die Nadel zu befürchten hat.

Fig. 45.



Wenn der Ring oder das Multiplicatorgewinde wie bei dem eben beschriebenen Apparate um seinen senkrechten Durchmesser drehbar ist, so kann die vergleichende Messung der Stromstärke auch nach einem anderen Principe bewerkstelligt werden, bei welchem die bisher gesetzte Bedingung einer Nadel, deren Länge höchstens $^1/_4$ vom Durchmesser des Ringes beträgt, nicht mehr wesentlich ist.

Die Magnetnadel, durch irgend welche Ursache aus ihrem Meridian gerückt, wird, wie schon oben gezeigt wurde, durch den Erdmagnetismus mit einer Kraft zurückgerufen, die dem Sinus des Ablenkungswinkels proportional ist. Die magnetische Kraft des Kreisstromes

---

Elemente aber wächst proportional mit dem Halbmesser. Die Gesammtwirkung des Ringes muss folglich im einfachen, jedoch umgekehrten Verhältnisse der Grösse seines Halbmessers stehen.

wirkt winkelrecht gegen die Ebene, welche er einschliesst, und erreicht folglich ihren grössten Werth, wenn die magnetische Achse der Nadel selbst in dieser Ebene liegt oder doch gleichlaufend damit gestellt ist. Die Stärke der Abstossung vermindert sich aber, je grösser der Winkel geworden ist, welchen die Nadel mit der Ebene des Ringes bildet. Lässt sich nun diese Ebene bei jeder Lage, in welche die Nadel übergeht, mit deren magnetischer Achse parallel stellen, so wird die ablenkende Kraft (immer eine und dieselbe Stromstärke vorausgesetzt) nicht nur fortdauernd ihren grössten, sondern auch einen unveränderlichen Werth behaupten. Man sieht nun leicht, dass diese Bedingung erreicht werden kann, wenn der gewundene Draht, durch welchen der Strom läuft, um den Mittelpunkt der Nadel und des Theilkreises drehbar und dadurch die Möglichkeit gegeben ist, den gestörten Parallelismus immer wieder herzustellen. Die Nadel kann in diesem Falle nicht eher zur Ruhe kommen, als bis die richtende Kraft des Erdmagnetismus sich mit der ganzen abstossenden Kraft des Stromes ins Gleichgewicht gesetzt hat. Bei dem auf diese Weise eingerichteten oder benutzten Galvanometer giebt also der Sinus des Ablenkungswinkels das relative Maass der magnetischen und, wie wir später sehen werden, auch der chemisch zersetzenden Kraft des Stromes. Daher der Name Sinusbussole.

Soll das Galvanometer als Sinusbussole gebraucht werden, so stellt man die durch die Stromkraft abgelenkte Nadel durch Drehung des Drahtringes und des daran befestigten Theilkreises zuerst wieder auf den Nullpunkt ein, dann unterbricht man den Strom, damit die Nadel in ihre anfängliche (die gewöhnliche) Ruhelage zurückkehren muss. Der zwischen beiden Stellungen eingeschlossene Bogen giebt die Ablenkung, sein Sinus die ablenkende Kraft.

Zum regelmässigen Gebrauche ist die Sinusbussole weniger bequem als die Tangentenbussole. Wohl aber hat sie den Vorzug, dass eine blosse vergleichende Messung verschiedener Stromstärken nicht an ein bestimmtes Verhältniss des Durchmessers der Windungen zu der Länge der Nadel gebunden ist, dass man daher den Draht der Nadel weit näher bringen, dass man ihn sogar in Gestalt eines länglichen Rechtecks dicht über und unter der Nadel vorüberführen, also durch den geringen Abstand die Empfindlichkeit ungemein erhöhen kann, ohne dass dadurch das relative Verhältniss der magnetischen Wirksamkeit bei verschiedenen Stromstärken im Geringsten geändert wird [1]).

Die Fig. 46 zeigt ein solches als Sinusbussole brauchbares Galvanometer mit plattgedrücktem Multiplicatorgewinde.

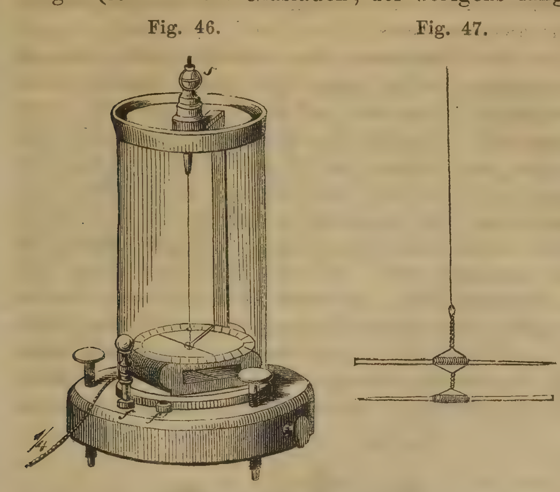
Eine magnetisirte Stahlnadel, 20 Linien lang, schwingt in der Mitte eines viereckigen Rahmens von Messing, von 16 Linien Breite, 23 Linien Länge und 3 Linien Höhe im Lichten; um dessen stark gefirnisste Kanten der Draht in möglichst gleichlaufenden Windungen neben oder nach Erforderniss auch in mehreren Lagen über einander gewickelt ist. In der Mitte des Rahmens ist zwischen den Windungen eine Lücke gelassen, gerade von genügender Weite, um die Nadel einlassen zu können.

---

[1]) Auch lassen sich die Anzeigen der Sinusbussole sehr leicht mit den bei unveränderter Stellung der Drahtwindungen erhaltenen Ausschlägen der Nadel vergleichen; und wenn eine solche Vergleichung ein für allemal für die verschiedenen Ablenkungsbögen bewerkstelligt ist, so lässt sich das Instrument für die Folge mit derselben Bequemlichkeit wie die Tangentenbussole gebrauchen.

Die letztere ist, so wie die Fig. 47 andeutet, mit einem gleichlaufenden Zeiger (z. B. einem Glasfaden, der übrigens länger als die Nadel sein darf) verbunden, der über den Windungen schwebt, und hängt an einem einzigen 4 Zoll langen Coconfaden. Auf dem erhöhten Rande des Rahmens ruht eine übersilberte Kupferscheibe von 1 Linie Dicke, worauf sich die Kreistheilung befindet. Diese Scheibe wird auf dem Rahmen zwischen Nadel und Zeiger eingeschoben, und ist zu dem Ende an der dem Nullpunkt gegenüber liegenden Seite mit einem vom Rande bis zur Mitte reichenden Einschnitt versehen.

Fig. 46. Fig. 47.



Um das Instrument vor Staub zu schützen, wird eine Glasglocke darüber gedeckt, aus welcher nur der Schraubenkopf *s* hervorragt, mittelst dessen der Aufhängepunkt des Fadens etwas gehoben oder gesenkt, oder auch während des Transportes die Nadel ganz in Ruhe gesetzt werden kann.

Die Unterlage des Rahmens, worauf zugleich der Träger der Nadel und die Glasglocke sitzt, lässt sich vermittelst eines Getriebes und einer in die Zähne desselben eingreifenden Schraube ohne Ende, deren Handgriff seitwärts am Fusse des Instrumentes hervorsteht, um eine verticale Achse drehen. Die Enden des Drahtgewindes sind an den beiden, durch Elfenbeinhülsen von dem Gestelle und von einander isolirten Schlüsseln f und f' angelöthet; in diese werden entsprechende, mit den Polen des Elektromotors verbundene Stifte eingeschoben, so oft das Instrument in Thätigkeit gesetzt werden soll.

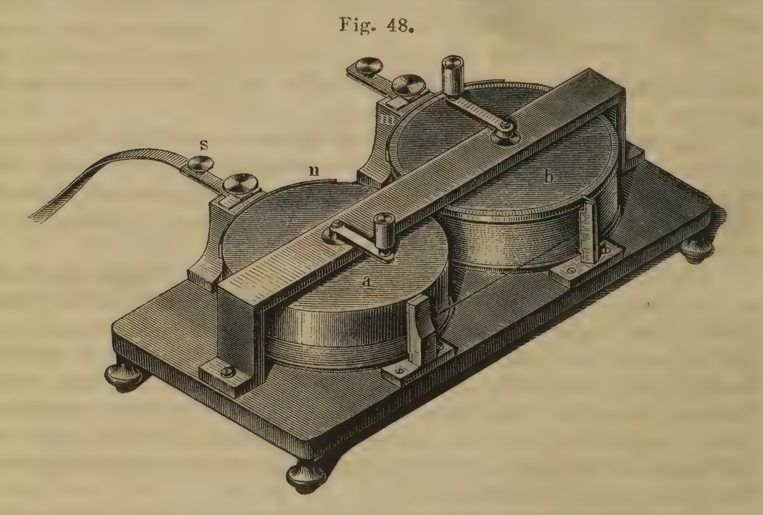
Die Empfindlichkeit dieses Galvanometers kann dadurch ausserordentlich erhöht werden, dass man den über dem Theilkreise schwebenden Zeiger durch eine zweite Magnetnadel ersetzt, parallel gerichtet mit der zwischen den Windungen, aber mit entgegengesetzt gestellten Polen. Beide Nadeln bilden unter diesen Umständen ein mehr oder weniger astatisches, dem Einflusse des Erdmagnetismus entzogenes System, während die Wirkung der Stromkraft auf dieselben nicht nur nicht vermindert, sondern sogar etwas verstärkt worden ist.

In der geschlossenen elektrischen Kette kommen drei Grössen vor, welche in wechselseitiger Abhängigkeit stehen: die elektromotorische Kraft (die Triebkraft des Stroms), der Leitungswiderstand und die Stromstärke (was, wie später gezeigt werden wird, nichts anderes ist, als die Menge in Bewegung gesetzter Elektricität). Mit Hülfe des Galvanometers ist man im Stande das Abhängigkeitsverhältniss dieser drei Grössen auszumitteln. Dem Chemiker ist dadurch das Mittel in die Hand gegeben, eine Volta'sche Kette im

Voraus so zu berechnen, dass sie eine verlangte Wirksamkeit besitzen, z. B. eine gewisse Stärke chemischer Thätigkeit (von welcher weiterhin die Rede sein soll) ausüben muss.

Stromregulator oder Rheostat. Man bemerkt häufig, dass die Anzeigen des Galvanometers selbst dann nicht ganz unveränderlich bleiben, wenn der elektrische Strom, der auf die Nadel einwirkt, einer beständigen Kette entspringt. Mittelst des Stromregulators lassen sich diese Unregelmässigkeiten ausgleichen, und es gelingt, einen lange Zeit anhaltenden Strom von vollkommener Beständigkeit zu schaffen. Die Möglichkeit einer Regulirung der Stromstärke beruht auf dem Erfahrungssatze, dass dieselbe durch jede Veränderung in der Beschaffenheit des leitenden Kreises verändert wird. Schaltet man neue Leiter ein, durch welche der Strom gehen muss, so vermindert sich seine Stärke; sie vermehrt sich dagegen, wenn der Schliessungsbogen verkürzt wird. Diese Aenderungen lassen sich auf verschiedenen Wegen erreichen. Die Fig. 48 giebt die Ansicht eines hauptsächlich für die Feststellung starker Ströme und für den Gebrauch im chemischen Laboratorium be-

Fig. 48.



rechneten Instrumentes. Zwei Rollen von festem Holze sind auf einem Holzgestelle um verticale Achsen drehbar. In die Cylinderfläche der einen, *b*, sind Schraubenwindungen eingeschnitten, bestimmt, einen Metalldraht, am besten Neusilberdraht, aufzunehmen, dessen eines Ende mit einem Messingring, welcher den oberen Rand der Rolle umgiebt, zusammenhängt. Das andere Ende dieses Drahtes ist am unteren Rande der zweiten Rolle, *a*, befestigt, deren ganze Cylinderfläche mit glattem Messingblech bekleidet ist. Bei *m* und *n* befinden sich federnde Kupferstreifen, welche, gegen den oberen Rand der Rollen drückend, den Zutritt des Stromes zu dem Drahte und auch wieder die Ableitung aus demselben vermitteln. Man sieht nun leicht, dass der Strom in dem Drahte einen um so grösseren Weg zurückzulegen hat, je mehr davon die Schraubenwindungen ausfüllt und ein je geringerer Theil um die Messinghülle der Rolle *a* gewickelt ist. Schliesst man den Regulator und zugleich ein Galvanometer in den Kreis einer elektrischen Kette, so hat man es daher ganz in seiner Gewalt, die Ablenkung der Nadel

nach Belieben zu vergrössern oder zu verringern, je nachdem man einen Theil des Regulatordrahtes von der Rolle *b* abwickelt oder eine neue Menge aufwindet, ohne darum den Kreislauf des elektrischen Stromes nur einen Augenblick zu unterbrechen.

Zur Erweiterung des Gebrauchs des Regulators dienen die sogenannten Widerstandsrollen, Rollen, gebildet aus Draht, der zum Zwecke der Isolirung mit Seide übersponnen und überfirnisst ist. Die Windungen sind in verschiedenen Lagen übereinander gewickelt; von jeder Lage oder von je mehreren Lagen zusammen tritt aber ein Ausläufer hervor, um den Draht nach Erforderniss in Stücken von verschiedener Länge benutzen zu können.

Das Ohm'sche Gesetz. Angenommen, man habe in den Schliessungsbogen einer constanten Kette mit der Tangentenbussole zugleich einen Stromregulator eingeschaltet. Von dem letzteren sei allmälig eine Drahtlänge l in den leitenden Kreis eingeführt worden, wodurch die Kraft des Stromes auf die Hälfte der anfänglichen Stärke zurücksank. Man fahre fort Draht hinzuzufügen, bis die eingeschalteten Längen nach und nach l, $2l$, $3l$, $4l$ u. s. w. geworden sind, so wird man finden, dass die cirkulirende Elektricitätsmenge von ihrem anfänglichen Werthe folgeweise auf $1/2$, $1/3$, $1/4$, $1/5$ u. s. w. vermindert worden ist. Die erste Drahtlänge l brachte die Stromstärke auf die Hälfte, die beiden folgenden gleichen Längen auf ein Viertel zurück; noch 4 weitere Längen l hinzugefügt, würden nur ein Achtel übrig lassen u. s. f. Hieraus geht deutlich hervor, dass der Leitungswiderstand der Kette, nach Abzug des eingeschalteten Drahtes, demjenigen der Drahtlänge l gleichkommt, und dass die durch den Draht verursachte Verminderung des Stromes seiner Länge proportional ist. Ein Draht von bekannter Dicke und Länge, der denselben Leitungswiderstand ausübt wie eine galvanische Kette mit allen ihren festen und flüssigen Bestandtheilen zusammengenommen, giebt einen allgemein vergleichbaren Ausdruck des Widerstandes dieser Kette. Man nennt den so bezeichneten Widerstand den (in Draht) reducirten Leitungswiderstand. Zwischen demselben und der Stromstärke ergiebt sich nun folgende einfache Beziehung: Die Menge bewegter Elektricität verhält sich umgekehrt wie der reducirte Leitungswiderstand.

Sowie der Widerstand einer ganzen Säule mit dem eines Metalldrahtes vergleichbar ist, ebenso lässt sich auch der eines jeden einzelnen Elementes in Draht reduciren. Angenommen, diese Untersuchung sei mit mehreren Elementen von gleicher elektromotorischer Kraft, etwa mit constanten Bunsen'schen Elementen, bewerkstelligt worden, und man habe r', r'', r''' etc. als reducirte Leitungswiderstände derselben gefunden; man verbinde eines dieser Elemente mit dem Galvanometer und schalte ausserdem noch einen ziemlich langen Draht ein; dann messe man die Stromstärke; ein zweites Element werde eingeschaltet, aber von dem Drahte die Länge r'' entfernt, so ist dadurch der gesammte reducirte Leitungswiderstand unverändert der frühere geblieben, aber die Stromstärke hat sich verdoppelt. Wird auch ein drittes Element in die Kette gebracht und dafür die Drahtlänge r''' entfernt, so ergiebt sich die dreifache Stromstärke u. s. w. Die Menge bewegter Elektricität steht also bei unverändertem Leitungs-

widerstande in geradem Verhältnisse zur elektromotorischen Kraft.

Bezeichnet man ganz allgemein die Menge des bewegten Fluidums, d. i. die Stromstärke, mit Q, die gesammte Triebkraft einer Kette mit K, den Widerstand im ganzen Umfange derselben, ausgedrückt als Drahtlänge, mit R, so lässt sich hiernach die Beziehung der drei Grössen zu einander durch den folgenden einfachen Ausdruck darstellen:

$$Q = \frac{K}{R},$$

wobei diejenige Stromstärke, welche der Kraft Eins und der Drahtlänge Eins entspricht, ebenfalls als Einheit genommen wird.

Das in dieser Formel enthaltene Gesetz wird nach seinem Entdecker das Ohm'sche Gesetz genannt.

Es wird genügen, hier nur einige der wichtigsten Folgerungen hervorzuheben, welche sich für den Gebrauch der galvanischen Kette aus diesem Gesetze ableiten lassen.

Wenn mehrere einfache Ketten in gleicher Ordnung an einander gereihet werden, so steigt die elektromotorische Kraft. Mit der Vermehrung der Kettenglieder nimmt aber auch der Leitungswiderstand zu. Wenn nun die Zunahme des letzteren der der ersteren proportional ist, wenn z. B. die doppelt oder dreifach vergrösserte Kraft auch einen doppelten oder dreifachen Leitungswiderstand nach sich zieht, so wird nichts an Stromstärke gewonnen. Z. B. durch den dicken Ring einer Tangentenbussole wird man mittelst eines Dutzend hintereinandergesetzter Kohlen-Zinkelemente nicht merklich mehr Elektricität treiben können, als schon ein einziges Element, das in gleicher Weise unmittelbar mit den Endpunkten der Bussole durch dicke Kupferstreifen oder Drähte verbunden ist, in Bewegung setzt.

Befinden sich dagegen in der Kette ausser den wirksamen Theilen derselben noch andere Bestandtheile, deren Leitungswiderstand in Betracht kommt, z. B. ein langer Draht oder eine Zersetzungszelle, so bewirkt eine Vermehrung der Kraft nicht zugleich einen proportionalen Zuwachs des Widerstandes. Die Kette sei z. B. aus n Elementen gebildet, r der reducirte Widerstand eines Elementes, ϱ der Widerstand sämmtlicher unwirksamer Theile; so ist $R = nr + \varrho$ und $Q = \frac{nK}{nr + \varrho}$. Die Stromstärke wird durch die vermehrte elektromotorische Kraft um so beträchtlicher zunehmen, je grösser ϱ gegen nr. Wenn daher ϱ einen ausserordentlich grossen Leitungswiderstand vorstellt, wenn die Elektricität z. B. eine elektro-telegraphische Drahtleitung oder destillirtes Wasser, oder eine andere sehr schlecht leitende Flüssigkeit durchdringen muss, so vermehrt sich die Stromstärke fast proportional mit der Anzahl erregender Paare.

Angenommen, der Leitungswiderstand einer Kette mit Einschluss des Galvanometers ist durch die experimentelle Untersuchung als Drahtlänge $= l$ bestimmt. Durch Hinzufügen eines zweiten Drahtes von der Länge und dem Querschnitte des reducirten vermindert sich die Stromstärke auf die Hälfte. Bildet man hierauf den Schliessungsbogen aus zwei neben einander liegenden Drähten derselben Art, und giebt jedem die Länge $2\,l$, so sinkt die Stromstärke ebenfalls auf die Hälfte des anfänglichen Werthes. Also zwei gleich dicke Drähte von doppelter

Länge leiten zusammengenommen ebenso gut als ein Draht von derselben Dicke bei einfacher Länge. Auf dieselbe Art lässt sich beweisen, dass der Widerstand eines Drahtes von der Länge l dem von drei gleichartigen und gleichdicken, neben einander liegenden Drähten, deren jeder die Länge $3\,l$ besitzt, gleichkommt, und allgemein; dass der Widerstand gleichartiger Drähte ihrer Länge direct und ihrem Querschnitte (oder dem Quadrate ihrer Dicke) umgekehrt proportional ist.

Man kann hiernach den Widerstand aller gleichartigen Metallstücke einer Kette auf eine Drahtlänge von dem Querschnitte Eins zurückführen, indem man die Länge jedes einzelnen Stückes durch dessen Querschnitt dividirt, und sämmtliche so erhaltene Quotienten addirt.

Dasselbe Gesetz gilt auch für flüssige Leiter. Man hat es also ganz in der Hand den Leitungswiderstand, welchen eine gegebene Flüssigkeit dem Durchgang des Stromes entgegensetzt, zu vermindern, indem man die Dicke der Schicht, die von zweien festen Leitern begrenzt wird, verkleinert, ihren Querschnitt aber grösser macht. Zwei elektromotorische Elemente, z. B. Kohlen-Zinkpaare, deren Kohlencylinder und andererseits deren Zinkcylinder man in leitende Verbindung setzt, wirken daher gleich einem einzigen Paare, dessen Leitungswiderstand man auf die Hälfte verringert hat. Wenn man eine grössere Anzahl Glieder einer elektrischen Säule zur Verfügung hat, so ist es oft vortheilhaft, dieselben paarweise und selbst zu drei und vier als einziges Element zu verbinden, und dadurch, obwohl auf Kosten der Gesammtgrösse der elektromotorischen Kraft, den Leitungswiderstand der Kette zu verringern.

Durch Erwärmen vermehrt sich der Leitungswiderstand der Metalle; derjenige der Säuren und Salzlösungen und überhaupt aller zusammengesetzter Körper, im festen wie im flüssigen Zustande, nimmt dadurch ab.

Indem man die Leitungswiderstände einiger bei elektrischen Untersuchungen häufig vorkommender Körper bei gewöhnlicher Temperatur bestimmte und auf gleiche Länge und Querschnitte der betreffenden Stoffe reducirte, ist die folgende Tabelle entstanden:

Silber (chemisch rein, sehr weicher Draht)	1,000
Kupfer (chemisch rein, sehr weicher Draht)	1,065
Kupfer des Handels (weicher Draht)	1,270
Messing (Draht)	5,372
Eisen (weich, wenig elastischer Draht)	6,767
Platindraht	9,590
Neusilberdraht	12,400
Quecksilber	29,238
Schwefelsäure (1,2 bis 1,36 specif. Gewicht)	761732,000
Zinkvitriol-Lösung (38,58 Proc. an krystallisirtem Salze enthaltend)	11019000,000
Kupfervitriol-Lösung (20,83 Proc. an krystallisirtem Salze enthaltend)	14809000,000.

Der Leitungswiderstand des destillirten Wassers beträgt wenigstens das 700fache von dem der verdünnten Schwefelsäure.

Der Leitungswiderstand der Metalldrähte vermehrt sich bei zunehmender Härte und Sprödigkeit.

Chemische Wirkungen des elektrischen Stromes. Zusammengesetzte flüssige Leiter, welche in den Kreis einer elektrischen Kette eintreten, erfahren mit dem Beginne des Stromes eine chemische Zersetzung, die so lange fortdauert, als die Kette geschlossen bleibt. Diese Erscheinung zeigt sich in allen flüssigen die Elektricität leitenden Verbindungen, die gleichzeitig vom Strome durchdrungen werden, ganz unabhängig von der Quelle, aus welcher die cirkulirende Elektricität abstammt; die auffallendsten Zersetzungserscheinungen erhält man aber mit der galvanischen Kette.

Die elektrisch-chemische Zersetzung oder Elektrolyse unterscheidet sich von anderen chemischen Zersetzungsprocessen dadurch, dass die ausgeschiedenen Bestandtheile an getrennten Stellen auftreten.

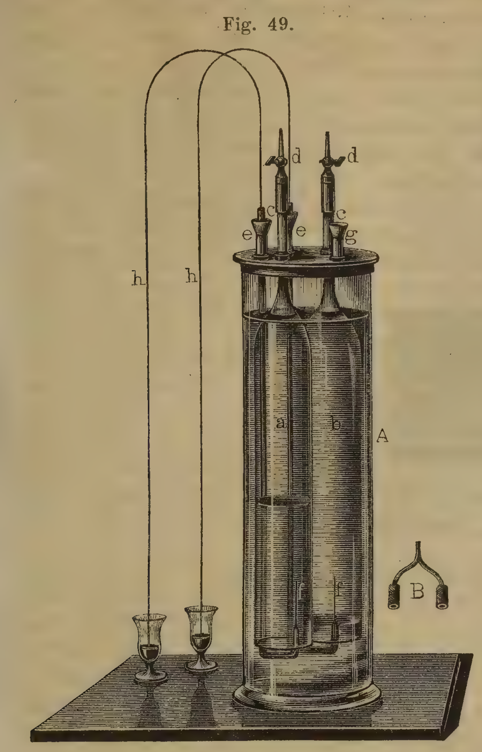
In ein Becherglas, welches verdünnte Schwefelsäure enthält, tauche man zwei Platinstreifen oder Platindrähte, so dass sie sich nicht berühren, und verbinde dann den einen mit dem positiven, den andern mit dem negativen Ende einer beständigen Kette von wenigstens zwei Kohlen-Zinkpaaren oder drei Kupfer-Zinkpaaren. Im Augenblicke des Schlusses der Kette erscheint an dem einen Platin Sauerstoffgas, an dem andern Wasserstoffgas, und zwar zeigt sich das erstere immer an dem vom positiven Pole der Kette ausgehenden Platin, das letztere immer an dem Ausläufer des negativen Poles. Dieses getrennte Auftreten der Elemente des Wassers findet in gleicher Weise statt, ob die eingetauchten Drähte einander nahe oder ob sie weit auseinander stehen. Befinden sie sich an den beiden äussersten Enden eines langen, mit der verdünnten Säure gefüllten Troges, anstatt in einem Becherglase, oder tauchen sie in ganz getrennte Gefässe, die nur durch dicke Bäusche von nassem Löschpapier oder durch ein weites mit der Flüssigkeit gefülltes Heberrohr in Verbindung gesetzt sind, ja stehen beide Drähte in porösen, verdünnte Säure enthaltenden Thonzellen, die ihrerseits wieder an beliebig von einander entfernten Stellen in einen Bach oder Fluss eintauchen, immer wird (ist anders nur die geschlossene Kette stark genug, um trotz der verschiedenen Leitungshindernisse einen Strom von bemerkbarer Stärke in Bewegung setzen zu können) Sauerstoff ausschliesslich nur an dem positiven Pole, Wasserstoff nur an dem negativen Pole entwickelt werden.

Voltameter. Um beide Gase getrennt sammeln und prüfen zu können, dient der in Fig. 49 abgebildete Apparat. Ein Glasbehälter, hoch und weit genug, um 3 bis 4 Liter Flüssigkeit aufnehmen zu können, ist mit einer Deckplatte von Messing versehen, in der fünf Oeffnungen angebracht sind. Durch die Oeffnungen *c*, *c* gehen die Hälse zweier nach oben stark sich verengender Glascylinder *a* und *b*, jeder von etwa 250 bis 300 Cubikcentimeter Inhalt. Sie sind an den Ausmündungen mit Messingfassungen versehen und durch die Hähne *d*, *d* luftdicht verschliessbar.

Die mit Platinschwarz überzogenen Platinplatten oder Drähte *f*, *f*, welche als Zersetzungspole dienen sollen, dringen von unten in den Glascylinder ein. Wählt man Platten, welche wegen der grösseren Oberfläche den Uebergang der Elektricität etwas fördern, so werden sie an Platindrähten von 1,5 Millimeter Dicke befestigt, die 2 bis 3 Centimeter tief in Glasröhren eingehen und darin eingeschmolzen sind. Diese Glasröhren sitzen in den Oeffnungen *e e* der Deckplatte. Ihr unterer gebogener Theil enthält etwas Quecksilber, welches die eingeschmolze-

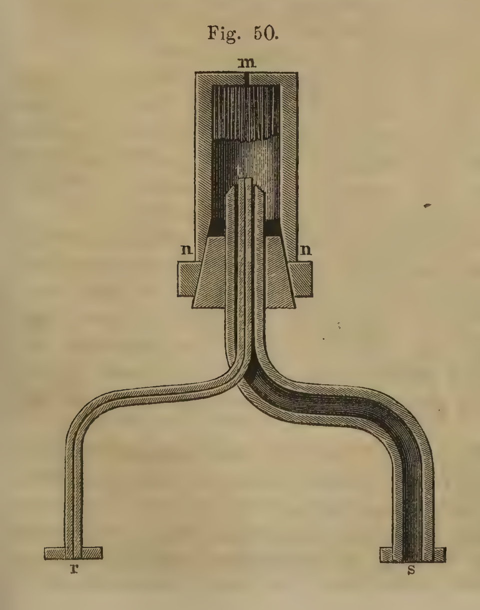
nen Enden der Platindrähte umgiebt. Die Verbindung nach Aussen und mit der elektrischen Kette wird dann durch Kupferdrähte vermittelt, die man in den Glasröhren bis zu dem Quecksilber herabsenkt. Die fünfte Oeffnung *g*, durch einen Kork verschliessbar, dient zum Einbringen der verdünnten Schwefelsäure.

Fig. 49.



Um die entwickelten Gase jedes für sich zu prüfen oder in irgend anderer Weise zu benutzen, lässt man sie durch Oeffnen der Hähne unmittelbar austreten. Zur gemeinschaftlichen Verwendung gebraucht man die Röhrenfortsätze Fig. 49 *B* und Fig. 50, deren Verbindung mit den Ausmündungsröhren durch Cautschukschläuche geschehen kann. Bietet man durch Aufschieben des Mundstücks *m n* den Gasen die Gelegenheit, sich vor dem Austritte zu vermengen, so bildet der Apparat bei hinlänglich grossem inneren Druck eine Art Knallgebläse, dessen Wirksamkeit sich dadurch bedeutend verlängern lässt, dass man einen lebhaften Zersetzungsprocess auch nach dem Oeffnen der Hähne im Gange erhält. Damit die Entzündung der Gase im Inneren des Mundstücks verhütet werde, ist der obere Theil dieses Raumes mit dünnen Drahtabschnitten angefüllt.

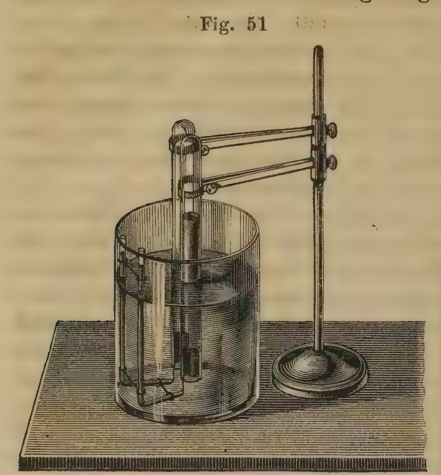
Fig. 50.



Wenn das Volumen der entwickelten Gase gemessen werden soll, kann man den in Fig. 51 (s. f. S.) dargestellten Apparat gebrauchen. Die Platindrähte oder Platten der Zersetzungspole stehen in diesem Falle unter graduirten Glasglocken. Hat man zu dem Versuche chemisch reine Schwefelsäure verwendet, mit reinem Was-

ser bis zu 1,1 oder höchstens 1,2 specif. Gewicht verdünnt, so findet man das Verhältniss des aufgefangenen Wasserstoffes zu dem des Sauerstoffes bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke genau wie 2 zu 1.

Fig. 51



Geräthschaften von dieser oder ähnlicher Einrichtung nennt man Volta-Elektrometer oder Voltameter.

Wenn man anstatt der verdünnten Schwefelsäure Brunnenwasser oder auch chemisch reines Wasser in den Zersetzungsbecher bringt, so wird in ähnlicher Weise an dem positiven Pole Sauerstoff, an dem negativen Wasserstoff abgeschieden. Die Wirkung ist aber gering, weil in Folge des grossen Leitungswiderstandes dieser Flüssigkeiten nur wenig Elektricität in Cirkulation kommt. Man erkennt dies sehr deutlich, wenn gleichzeitig ein Galvanometer eingeschaltet wird.

Werden die Platinenden der elektrischen Kette in reine Salzsäure getaucht, so ist es das Chlor, welches am positiven Pole erscheint, während Wasserstoff sich wieder an dem negativen absetzt. Wählt man die Lösung eines Metallsalzes als Zersetzungsflüssigkeit, z. B. eine Lösung von Kupfervitriol oder Zinkvitriol, oder von salpetersaurem Silber, von Eisenchlorür u. s. w., so werden Chlor und Sauerstoff am positiven Pol, die Metalle am negativen abgeschieden. Der Vorgang ist von ähnlicher Art, wenn anstatt der wässerigen Lösung ein geschmolzenes Metallsalz, wie geschmolzenes salpetersaures Silber, Chlorblei, Chlormagnesium, der Einwirkung des Stromes unterworfen wird.

In der Richtung, nach welcher die Elektrolyse zusammengesetzter Flüssigkeiten der erwähnten Art vor sich geht, liegt, wie sich nicht verkennen lässt, nichts Willkürliches oder Zufälliges. Vielmehr herrscht darin eine feste und unwandelbare Ordnung in der Art, dass Wasserstoff und die Metalle immer nach dem negativen Pole, Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod immer nach dem positiven Pole getrieben werden.

Diejenigen Elemente oder einfachen Bestandtheile chemischer Verbindungen, welche sich bei der Elektrolyse dem positiven Pole zuwenden, haben den Beinamen elektronegative Elemente erhalten, während die von dem negativen Pole angezogenen elektropositive genannt werden. Die letzteren, in so weit es gelungen ist, denselben erfahrungsmässig eine Stellung in der Spannungsreihe zu sichern, liegen mehr auf der positiven Seite dieser Reihe, die ersteren mehr auf der negativen Seite.

Wenn chemische Verbindungen, die mehr als zwei einfache Bestandtheile enthalten, durch den elektrischen Strom zerlegbar sind, so spalten sie sich gleichwohl elektrolytisch immer nur in zwei Theile, von denen der eine oder auch beide wieder zusammengesetzt sein, d. h. je aus einer Gruppe von Atomen bestehen können, die dann durch chemische Kräfte

mehr oder weniger stark zusammengehalten werden. Jede solche Atomgruppe übernimmt bezüglich ihres elektrischen Verhaltens die Rolle eines Elementes, d. h. sie wandert als Ganzes je nach der Beschaffenheit ihres elektrischen Zustandes entweder nach dem positiven oder negativen Pole. So bildet das Ammonium eine elektropositive Atomgruppe; denn wenn man eine Lösung von Chlorammonium oder irgend eines andern Ammoniaksalzes der Elektrolyse unterwirft, so wird Ammonium an dem negativen Pole abgesondert. Dasselbe lässt sich zwar in dieser Weise nicht isolirt erhalten, aber wenn man die Abscheidung an einer Quecksilberfläche (als negativem Pole) vor sich gehen lässt, so bildet sich Ammoniumamalgam. Cyan wird aus seinen Verbindungen mit Metallen gegen den positiven Pol getrieben und übernimmt folglich die Rolle eines elektronegativen Elementes. Wenn man verdünnte Schwefelsäure oder die Lösung eines neutralen schwefelsauren Metallsalzes, etwa Kupfervitriol, auf elektrochemischem Wege zersetzt, so erscheint an dem negativen Pole, wie schon bemerkt wurde, Wasserstoff oder Metall; an dem positiven Pole scheidet sich aber die Atomgruppe SO_4 ab. An der in verdünnte Schwefelsäure oder in Kupfervitriollösung eingetauchten positiven Platinplatte wird zwar sichtbar nur Sauerstoff isolirt. Vertauscht man aber das Platin mit Zink oder Kupfer oder Silber, so kommt kein Sauerstoff zum Vorschein, sondern das Metall wird angegriffen und tritt an die Stelle des am negativen Pole ausgeschiedenen Wasserstoffes in die Verbindung mit der Atomgruppe SO_4. Diese bildet also in der That den elektronegativen Bestandtheil der bezeichneten Classe chemischer Verbindungen. In ähnlicher Weise verhalten sich bei der elektrochemischen Zersetzung alle solche Atomgruppen, die durch Verbindung mit Wasserstoff Säurehydrate oder durch ihre Verbindung mit Metallen Salze erzeugen.

Die in eine Zersetzungsflüssigkeit eingetauchten Pole der elektrischen Kette werden zuweilen auch Elektroden genannt. Man hat demnach eine positive und negative Elektrode. Die erstere, der positive Pol, heisst auch Anode, die letztere Kathode.

Wenn zwei oder mehrere Becher mit Zersetzungsflüssigkeit in den Schliessungsbogen einer elektrischen Kette eingeschaltet werden, so geht die Zersetzung gleichzeitig in allen vor sich, mögen nun die verschiedenen Becher gleichartige oder ungleichartige Flüssigkeiten enthalten.

Durch das Einschalten von Gefässen, gefüllt mit zersetzbarer, den Strom leitender Flüssigkeit (Zersetzungszellen) kann die Stromstärke zwar bedeutend vermindert, aber niemals der Strom in der geschlossenen Kette ganz unterdrückt werden; und so lange das Galvanometer auch nur eine Spur von cirkulirender Elektricität erkennen lässt, bleibt die Zersetzung nicht aus, obschon sie zuweilen, bei sehr grosser Abschwächung des Stromes, unmittelbar nicht mehr wahrgenommen werden kann.

Aehnliche Zersetzungserscheinungen, wie man sie in besonderen eingeschalteten Zellen beobachtet, kann man in den flüssigen Bestandtheilen eines jeden einzelnen Gliedes einer galvanischen Kette wahrnehmen. Bildet man sich z. B. eine Bechersäule aus verdünnter Schwefelsäure mit Kupfer- und amalgamirten Zinkplatten, so entwickelt sich, sobald sie geschlossen wird, an allen Kupferplatten gleichzeitig Wasserstoffgas. An den Zinkplatten erscheint zwar kein Sauerstoff,

allein man bemerkt bald, dass alle angegriffen werden und dass die Flüssigkeiten Zinkvitriol aufnehmen. Theile des Zinks haben sich also in allen Zellen gleichzeitig mit proportionalen Mengen der elektronegativen Atomgruppe SO_4 verbunden. Da die Bewegung der positiven Elektricität in der Säule vom Zink durch die Flüssigkeit zum Kupfer geht, so entspricht die Richtung aller dieser Zersetzungen genau derjenigen der in besonderen Zersetzungszellen vorsichgehenden. Vertauscht man eine der Zinkplatten mit einer Platinplatte, so tritt alsbald Sauerstoff an derselben auf, während in allen übrigen Zellen die Wirkung in der vorher beschriebenen Weise fortdauert. Wenn in einer aus einer grösseren Anzahl Glieder bestehenden Zink-Kupferkette ein Paar Metallplatten in verkehrter Ordnung eingeschaltet, d. h. Zink an die Stelle des Kupfers und dieses an die Stelle jenes gebracht wird, so hat dies gleichwohl keinen Einfluss auf die Richtung der elektrischen Bewegung. Kupfer wird daher in dieser verkehrt gestellten Zelle aufgelöst und Zink bleibt unangegriffen, während sich Wasserstoffblasen daran absetzen. Kurz je nach der Stellung, die man einem Metalle in der elektrischen Kette giebt, lässt sich seine Einwirkung auf die Flüssigkeit begünstigen oder aufhalten, und dies selbst in solchen Flüssigkeiten, auf welche es unter gewöhnlichen Umständen ganz wirkungslos erscheint. Alle Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin, als positives Ende einer kräftigen Kette, können nicht nur in Säuren, sondern sogar in reinem luftfreien Wasser oxydirt werden. Dieselben Körper, in einer Wasserzelle als negative Pole verwendet, werden nicht angegriffen.

Obgleich in einer mehrfach zusammengesetzten galvanischen Kette durch Umkehrung eines Gliedes die Richtung des Stromes nicht geändert wird, so kann doch die Stromstärke sehr bedeutend dadurch vermindert werden, weil die Umkehrung gleichbedeutend ist mit Einführung einer elektrischen Gegenkraft, welche also von dem Ueberreste der Kraft der Kette in Abzug kommt, während der Leitungswiderstand unverändert geblieben ist.

Elektrochemische Polarisation. Man bemerkt, dass die Gasentwickelung in den einzelnen Zellen der Volta'schen Bechersäule, gebildet aus Kupfer-Zinkpaaren in verdünnter Schwefelsäure, unmittelbar nach der Schliessung stets am lebhaftesten ist, aber schon nach kurzer Zeit sich bedeutend vermindert. Diese Erscheinung zeigt sich in der ganzen Säule, wie in jedem einzelnen Gliede derselben, das für sich geschlossen wird. Geschieht die Schliessung durch den Ring einer Tangentenbussole, so entspricht die allmälig eintretende Ruhelage der abgelenkten Nadel bei weitem nicht der Grösse des ersten Ausschlags. Aber auch diese Ruhelage ist nicht von Dauer, ein langsames Zurückweichen gegen den Nullpunkt der Theilung zeigt sich vielmehr noch längere Zeit. Die Verminderung der Gasentwickelung ist also eine Folge der Abnahme der Stromstärke. Diese nimmt wieder zu, wiewohl selten bis zur anfänglichen Grösse, wenn man die Kette eine kurze Zeit geöffnet lässt. Die ganze anfängliche Stärke wird gewöhnlich nur dann wieder erreicht, wenn die Metallplatten, hauptsächlich diejenigen auf der negativen Seite jeder Zelle, herausgenommen und sorgfältig gereinigt werden.

Metallplatten, deren elektrische Erregungsfähigkeit auf die beschriebene Weise verändert worden ist, nennt man elektrochemisch polarisirt. Die Veränderung, welche sie erfuhren, besteht in der

Verunreinigung ihrer Oberfläche, durch Absatz irgend fremdartiger Stoffe, die in Folge der Elektrolyse an ihrer Oberfläche ausgeschieden wurden.

Hatte man z. B. ein Platin-Zinkpaar in eine neutrale Lösung von Zinkvitriol eingetaucht, so überzieht sich nach Schliessung der Kette das Platin mit Zink. Wie zart auch dieser Ueberzug sein mag, so stehen doch jetzt Körper von nahe gleichartiger Oberflächenbeschaffenheit einander in der Flüssigkeit gegenüber. Die elektromotorische Kraft, die Ursache der elektrischen Bewegung, ist folglich grösstentheils erloschen. In der That verhält sich die in einer Zinklösung polarisirte Platinplatte, selbst wenn der Zinkanflug noch nicht sichtbar geworden ist, einer reinen Platinplatte gegenüber ähnlich wie eine Zinkplatte, d. h. wie ein Metall, elektropositiver als Platin.

In ganz ähnlicher Weise wird die elektromotorische Thätigkeit des Platins und anderer Metalle durch einen Ueberzug von Wasserstoff verändert. Stehen zwei Platinplatten, die eine rein, die andere mit Wasserstoff polarisirt, einander gegenüber in verdünnter Schwefelsäure und setzt man sie ausserhalb der Flüssigkeit durch den Galvanometerdraht in Verbindung, so entwickelt sich ein Strom von kurzer Dauer in der Richtung vom Platin, an dem sich Wasserstoff abgesetzt hatte, durch die Flüssigkeit zum reinen Platin. Nach dem Erlöschen dieses Stromes hat das durch den Wasserstoffüberzug elektropositiver gewordene Platin wieder das elektrische Verhalten eines reineren angenommen; die anfangs reine Platte dagegen erscheint in geringem Grade positiv polarisirt. Umgekehrt wird das Platin durch Polarisirung mit Sauerstoff oder Chlor in einen Körper von mehr negativ elektrischem Verhalten verwandelt.

Da die Kupfer- oder Platinplatten der Volta'schen Bechersäule während des Gebrauchs durch Wasserstoff und Zink, welche sich darin absetzen, positiv polarisirt werden, so ist es einleuchtend, dass die Wirksamkeit der Säule dadurch geschwächt werden muss. In der Daniell'schen Kupfer-Zinkkette löst sich Zink in Schwefelsäure auf, gleich wie dies in der Volta'schen Bechersäule der Fall ist. An der Kupferplatte, die in Kupfervitriol steht, scheidet sich aber kein Wasserstoff, sondern Kupfer ab. Das Kupfer behauptet also, so lange Kupfervitriol genug vorhanden ist, seinen Ursprungszustand. Dasselbe gilt für das Zink, wenn es gut amalgamirt worden war. Daher kommt es, dass die Daniell'sche Kette beständig ist, d. h. durch ihre Wirksamkeit sich längere Zeit, selbst bis zu mehreren Stunden unveränderlich erhält. Die Beständigkeit der Grove'schen und Bunsen'schen Kette beruht darauf, dass Wasserstoff, der am Platin sowohl wie an der Kohle, so lange die Kette geschlossen ist, sich ununterbrochen absetzen würde, schon im Augenblicke der Ausscheidung durch die Einwirkung der Salpetersäure oxydirt, und so der Ursprungszustand erhalten wird. Diese Beständigkeit gilt gleichwohl nicht für jede Stromstärke. Ihre Grenze für eine gegebene Grösse der eingetauchten Platin- oder Kohlenfläche wird um so früher erreicht, je geringer die Concentration der verwendeten Salpetersäure. Durch Zusatz von Schwefelsäure zur Salpetersäure beschleunigt man deren Einwirkung auf den Wasserstoff. In der constanten Chromsäurekette liefert Chromsäure den Sauerstoff zur Oxydation des an der Kohle austretenden Wasserstoffs. Das dabei gebildete Chromoxyd wird durch die überschüssige Schwefelsäure in Auf-

lösung erhalten. In der Eisenchloridkette wird die elektropositive Polarisation der Kohle durch Chlor verhindert, welches das Eisenchlorid abgiebt, indem es sich in Chlorür verwandelt. Da die Lösung des Eisenchlorids in sehr starker Concentration angewendet werden kann, so ist diese Kette vorzugsweise geeignet, ihre Beständigkeit lange Zeit hindurch zu behaupten.

Auf der Polarisation der Metallplatten beruhen alle Eigenschaften der von Ritter entdeckten sogenannten Ladungssäule. Eine Anzahl gleichartiger Metallplatten, z. B. Kupferplatten oder besser Platinplatten, abwechselnd mit feuchten Pappscheiben zusammengeschichtet, werden einige Augenblicke in den Kreis einer kräftigen Säule oder auch zwischen beide Conductoren einer Elektrisirmaschine gebracht, wodurch sie auf kurze Zeit das Verhalten einer selbstthätigen elektrischen Säule annehmen.

Ein Paar Platinplatten, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, werden durch Einschalten in den Schliessungsbogen der Kette entgegengesetzt, die eine mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff polarisirt. Aus der Verbindung der Kette entfernt und für sich z. B. durch den Galvanometerdraht geschlossen, verhalten sie sich dann während einiger Augenblicke wie eine Wasserstoff-Sauerstoffkette, deren elektromotorische Kraft wegen des weiten Abstandes dieser Stoffe in der Spannungsreihe von sehr beträchtlicher Grösse ist. Aus mehreren Elementen dieser Art, in gleichem Sinne hintereinander geordnet, lassen sich Säulen (Ladungssäulen) von grosser Wirksamkeit, aber freilich nur von kurzer Dauer herstellen. Denn indem gemäss der Richtung der durch den Strom eingeleiteten Zersetzung Wasserstoff an der Sauerstoffplatte, Sauerstoff an der Wasserstoffplatte ausgeschieden wird, müssen die Gasüberzüge beider Platten sehr bald in Wasser verwandelt und dadurch die elektrischen Gegensätze aufgehoben werden.

Man kann der Wasserstoff-Sauerstoffkette auf folgende Weise eine grössere Dauer verleihen. Weite Glasröhren, unten offen, oben geschlossen, mit eingeschmolzenen Platinstreifen, die zuvor platinirt worden waren, d. h. einen Ueberzug von Platinmohr erhalten hatten, sind paarweise in Glasgefässe, die verdünnte Schwefelsäure enthalten, eingesenkt. Man füllt das eine Rohr eines jeden Paares mit Sauerstoffgas, das andere mit Wasserstoffgas (am bequemsten auf elektrochemischem Wege); so jedoch, dass das Platin eines jeden Rohres noch mit der verdünnten Säure in Berührung bleibt. Das Platin des ersten Wasserstoffrohres ($H_{\prime}$) wird mit dem Platin des zweiten Sauerstoffrohres ($O_{\prime\prime}$), in gleicher Weise ($H_{\prime\prime}$), mit ($O_{\prime\prime\prime}$), u. s. w. und endlich das Platin des letzten Wasserstoffrohres unmittelbar oder durch einen beliebigen Schliessungsbogen mit $O_{\prime}$ verbunden. In der so geschlossenen Kette, der sogenannten Gassäule, entsteht ein Strom in der Richtung vom Wasserstoff durch die Säure zum Sauerstoff, der die Nadel bewegt, Wasser zersetzt und alle anderen bekannten Stromwirkungen erzeugt. Die Ursache seiner Fortdauer beruht darauf, dass der schwammige Ueberzug der Platinplatten die Gase in dem Verhältnisse, als sie in die Flüssigkeit übertreten, aus der darüber befindlichen Gasmasse immer wieder aufsaugt. Gassäulen können auch mit anderen Gasen zusammengesetzt werden, die Wasserstoff-Sauerstoffkette ist aber die kräftigste.

Platinstreifen mit glatter glänzender Oberfläche können das platinirte Platin, obschon nur sehr unvollkommen vertreten. Wenn man

daher Wasserstoffgas auf galvanischem Wege unter einer Glasglocke dargestellt hat, und nach der Hand die zur Abscheidung des Sauerstoffes benutzte Platte in leitender Verbindung mit der Wasserstoffplatte lässt, während die letztere mit dem Gase und mit der Flüssigkeit in Berührung ist, so verschwindet allmälig ein Theil des gesammelten Wasserstoffgases.

Metallplatten, die auf irgend welche Weise mit einer noch so dünnen Schicht eines fremdartigen Stoffes bedeckt worden sind, nehmen ganz dieselbe Beschaffenheit an, wie wenn sie durch denselben Stoff auf elektro-chemischem Wege polarisirt worden wären.

Da nun die Oberflächen der Körper selten ganz rein und selbst dann, wenn es dem Auge nicht unmittelbar auffällt, meistens dennoch mit Spuren fremdartiger Stoffe bedeckt sind, so wird es begreiflich, dass auch gleichartige Metalle, z. B. zwei Streifen aus demselben Metallblech geschnitten, wenn sie neben einander in eine Flüssigkeit gesenkt und durch die Enden eines empfindlichen Multiplicators verbunden werden, häufig eine bemerkbare Ablenkung der Nadel bewirken, die jedoch nur von kurzer Dauer ist. Solche vorübergehende elektrische Wirkungen zwischen gleichartigen Platten werden besonders dann wahrgenommen, wenn man die eine nach der andern eintaucht.

Eine besondere Art der elektronegativen Polarisation können manche Metalle, wie Platin, Silber, Kupfer, Zinn, Aluminium, insbesondere aber das Eisen durch Eintauchen in concentrirte Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht erfahren. Das elektrische Verhalten des Eisens kann dadurch in dem Grade verändert werden, dass es dann bezüglich seiner Fähigkeit, als elektronegativer Bestandtheil einer Kette aufzutreten, kaum hinter dem Platin zurücksteht, vorausgesetzt, dass beide Metalle in dieselbe Salpetersäure eintauchen. Metalle, welche unter gewöhnlichen Umständen von der Salpetersäure des Handels aufgelöst werden, bleiben darin, während sie sich in diesem Zustande der negativen Polarisation befinden, fast unverändert. Daher wird dieses Verhalten mit dem Namen Passivität bezeichnet. Ein Stück Eisendraht lässt sich auch dadurch passiv gegen die Einwirkung der Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht machen, dass man es einige Augenblicke in die Flamme der Spirituslampe hält und dadurch oberflächlich oxydirt. Nach dem Erkalten in die Säure eingetaucht, wird es nicht mehr von derselben angegriffen. Wenn man einen noch activen Eisendraht wiederholt in die käufliche Säure eintaucht und wieder herausnimmt, lässt er sich ebenfalls leicht in den unwirksamen Zustand überführen. Die grösste Festigkeit gewinnt der passive Zustand des Eisens, wenn es in Salpetersäure eingetaucht eine kurze Zeit als positiver Pol einer galvanischen Kette gedient hat. Es genügt zu diesem Zwecke die metallische Verbindung des Eisendrahtes mit einem Platindrahte, wobei jedoch der letztere zuerst in die Säure eingetaucht werden muss. Sind bei diesem Versuche beide Drähte durch den Multiplicatordraht in metallische Verbindung gesetzt, so zeigt sich anfangs ein starker rasch abnehmender Strom, der indessen, nachdem ein gewisses Minimum erreicht ist, sich Tage lang unverändert erhält. Seine Richtung, vom Eisen durch die Säure zum Platin gehend, deutet auf eine langsame Zersetzung der Flüssigkeit und folglich Oxydation des Eisens. In der That vermindert sich allmälig sein Gewicht, es beginnt sich in feine Fäden zu theilen und verschwindet endlich ganz. Bis zur völli-

gen Beendigung dieses Auflösungsprocesses ist allerdings sehr lange Zeit erforderlich. Das in Salpetersäure unthätig gewordene Eisen erhält sich auch in salpetersaurem Silber und schwefelsaurem Kupfer oft mehrere Stunden hindurch ganz unverändert. Wird es aber mit gewöhnlichem Eisen oder mit Zink berührt, oder hatte es nur einen Augenblick als negativer Pol einer Säule gedient, so dass sich Wasserstoff daran absetzen musste, so wird es alsbald wieder in den Zustand von gewöhnlichem Eisen versetzt. Auch durch Abwaschen mit Wasser oder Abreiben mit Fliesspapier kann der Zustand der Unwirksamkeit wieder aufgehoben werden. Passives Eisen ist als Ersatzmittel für Platin in der constanten Salpetersäurekette empfohlen worden. Diese Anwendung hat sich jedoch nicht bewährt, weil das Eisen während des Gebrauches, in Folge des daran sich absetzenden Wasserstoffes, leicht in den activen Zustand zurückfällt. Eine dauerhaftere Combination der Art lässt sich, wie schon erwähnt, mit Gusseisen herstellen.

Die elektrochemische Polarisation der Metallplatten in einer Zersetzungszelle hat in den meisten Fällen zur Folge, dass die Elektrolyse, selbst der am besten leitenden Flüssigkeiten, mittelst einer einfachen Kette gar nicht oder doch nur unvollkommen bewerkstelligt werden kann. Denn der Einfluss der Polarisation ist gleich dem einer elektromotorischen Gegenkraft, deren Betrag von der ursprünglichen Kraft der Kette in Abzug kommt.

So kann der Widerstand der Platinpole (Platten oder Drähte) im Voltameter bis zur Grösse der Kraft 1,6 Bunsen'schen Paaren anwachsen. Begreiflich also, dass wenigstens zwei solcher Paare erforderlich sind, um eine in Betracht kommende Wasserzersetzung zu erzielen.

In manchen Fällen kann die Polarisation in der Zersetzungszelle fast ganz vermieden werden, wenn man in die Flüssigkeiten Platten eintaucht von demselben Stoffe, der sich darin in Auflösung befindet; z. B. in eine Lösung von Kupfervitriol Kupferplatten, in eine Lösung von salpetersaurem Silber Silberplatten.

Elektrolytisches Gesetz. Wenn ein Voltameter nach und nach an verschiedenen Stellen im Umkreise einer constanten Kette eingeschaltet wird, von deren Unveränderlichkeit man fortdauernd durch die festen Ablenkungsbogen der Galvanometernadel die Gewissheit hat, so zeigt sich überall in gleichen Zeiten auch eine gleiche Wasserzersetzung.

Nöthigt man den Strom durch mehrere mit sehr reiner verdünnter Schwefelsäure gefüllte Voltameter zu wandern, mögen diese nun unmittelbar auf einander folgen, oder in beliebiger Ordnung zwischen die Glieder der Kette eingeschaltet sein, so wird zwar durch jeden neu hinzugefügten Zersetzungsapparat die Quantität der in jedem einzelnen stattfindenden Zersetzung vermindert; tritt aber überhaupt noch eine bemerkbare Gasentbindung ein, so ist dieselbe in allen Messröhren von gleicher Grösse. Dieses Gesetz bleibt wahr, ob die Zersetzungsstellen (Pole, Elektroden) gleiche oder verschiedene Oberflächen bieten, ob es nur Drähte oder ob es Platten, ob die letzteren eben oder gebogen sind, ob sie parallel oder nicht parallel einander gegenüberstehen, ob sie die Richtung des Stromes winkelrecht oder schief durchschneiden, ob endlich die zwischen je zwei Platten befindlichen flüssigen Schichten von gleicher oder ungleicher Dicke sind. Die zersetzende Kraft des

Stromes hat also mit seiner magnetischen Kraft das gemein, dass sie in einem jeden durch die Kette geführten Querschnitte eine gleiche Grösse besitzt. Man kann das Voltameter sehr leicht in einen selbstständig wirksamen elektrischen Apparat, d. h. in eine Erzeugungszelle oder in einen Elektromotor verwandeln, wenn man die eine seiner Platinplatten mit einer amalgamirten Zinkplatte vertauscht. Füllt man mehrere so abgeänderte Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure, so können sie, jeder für sich geschlossen, je nach der Grösse und dem Abstande der Platten ungleiche Mengen von Wasserstoff an den Platinplatten entbinden. Verbindet man sie aber zu einer mehrgliedrigen Kette, so verschwinden diese Ungleichheiten, und jede Zelle liefert gleich viel Wasserstoffgas. Wird eine für sich unwirksame Zelle, das gewöhnliche Voltameter, in diese so gebildete Batterie mit eingeschlossen, so entwickelt sich darin eben so viel Wasserstoffgas wie in jeder anderen Zelle.

Hatte man das unter das Sauerstoffrohr des einen Voltameters gebrachte Zink, bevor die Kette geschlossen worden, abgewogen, wägt man es nach Beendigung des Versuches wieder, und berechnet aus dem Gewichtsverluste, d. h. aus dem Gewichte des aufgelösten Zinks, sein chemisches Aequivalent in Wasserstoffgas, so ist die in dieser Weise bestimmte Gasmenge (nach Abzug desjenigen Wasserstoffgases, das sich in Folge unmittelbarer chemischer Einwirkung der Flüssigkeit auf das Zink in dem darüberstehenden Messrohre angesammelt haben mochte) gleich derjenigen Menge Wasserstoffgas, die sich in jedem einzelnen Wasserstoffrohre der Voltameter entwickelt hatte. Genau eben so gross findet man den Zinkverbrauch in jedem anderen wirksamen Gliede derselben geschlossenen Kette. Man darf daher allgemein aussprechen: Die das Wasser, oder richtiger, die verdünnte Schwefelsäure zersetzende Kraft des elektrischen Stromes verhält sich wie die Menge des in jedem Elemente der Kette elektrolytisch aufgelösten Zinks.

Wenn man in den Kreis des elektrischen Stromes zwei Voltameter einschliesst, von welchen nur das eine von der verdünnten Schwefelsäure, das andere aber reine Chlorwasserstoffsäure enthält, und wenn man für die positive Elektrode des letzteren eine Silberplatte oder auch eine Kupferplatte nimmt, durch welche das sich abscheidende Chlor sogleich wieder fixirt wird, so findet man nach Beendigung des Versuches, dass an den negativen Elektroden beider Voltameter gleiche Mengen von Wasserstoffgas ausgesondert worden sind, und dass die Silber- oder Kupferplatte durch die Einwirkung des Chlors einen Gewichtsverlust erfahren hat, der chemisch äquivalent ist mit dem Gewichte des gleichzeitig ausgeschiedenen Wasserstoffs. Die Gewichtsmenge des an der positiven Elektrode des Salzsäure-Voltameters aufgetretenen Chlors ist folglich auch chemisch äquivalent mit dem Gewichte des Sauerstoffs oder auch mit dem Gewichte sämmtlicher Bestandtheile der Atomgruppe SO_4, welche gleichzeitig an der positiven Elektrode des Schwefelsäure - Voltameters abgesetzt wurden. Ebenso werden die wässerigen Lösungen anderer Säuren unter der Einwirkung des elektrischen Stromes gespalten in Wasserstoff, der nach dem negativen Pole wandert und dessen Menge der gleichzeitig im Voltameter ausgeschiedenen Wasserstoffmenge gleich ist, und in das Aequivalentgewicht einer mehr oder weniger zusammengesetzten Atom-

gruppe, deren Bestandtheile gemeinschaftlich nach dem positiven Pole wandern.

Befinden sich im Schliessungsbogen der Kette neben dem Voltameter noch andere Zersetzungszellen, welche chemisch reine Auflösungen solcher Metallsalze enthalten, welche, ähnlich dem Eisenchlorür, dem Kupfervitriol, dem salpetersauren Silber etc., als binäre Verbindungen einer metallischen Grundlage mit Chlor, Brom, Jod oder mit einer zusammengesetzten Atomgruppe wie C_2 Ꞥ oder SO_4 oder ꞤO_6 u. s. w. betrachtet werden können, so entsteht, wie man weiss, an der negativen Elektrode jeder Zelle ein metallischer Niederschlag. Vorausgesetzt nun, dass mit der Metallausfällung nicht zugleich Entwickelung von Wasserstoffgas eintritt, so verhält sich die Gewichtsmenge des in jeder Zersetzungszelle ausgeschiedenen Metalls zur Gewichtsmenge des im Voltameter entbundenen Wasserstoffs, wie das chemische Aequivalent des einen zu dem des anderen dieser Stoffe. Hatte sich an der einen oder anderen Zersetzungsstelle mit dem Metalle zugleich Wasserstoffgas entwickelt (was unter der Einwirkung starker Ströme in verdünnten und in sauren Salzlösungen leicht geschieht), und war dasselbe aufgefangen und gemessen worden, so findet man, dass die gleichzeitig an derselben Stelle ausgefällte Metallmasse dem Unterschiede der im Voltameter und in der anderen Zersetzungszelle entbundenen Wasserstoffmenge chemisch proportional ist. Bezüglich ihres elektronegativen Bestandtheils, sei derselbe einfach oder eine Gruppe verschiedenartiger Atome, verhalten sich die Lösungen der neutralen Salze wie die der Säuren. Aus den Lösungen der alkalischen Salze wird der elektronegative Bestandtheil, z. B. das Chlor oder die Atomgruppe SO_4, genau in demselben Verhältnisse wie aus den Säuren und den Salzen der schweren Metalle ausgeschieden; am negativen Pole aber erhält man ein Aequivalent Wasserstoff, während zugleich in der Umgebung der Polplatte freies Alkali auftritt, so dass es den Anschein hat, als ob zu gleicher Zeit Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff, das alkalische Salz aber in Säure und Alkali zerlegt werde. In der Weise hat man denn in der That auch früher diesen Zersetzungsprocess angesehen. Diese Abweichung von dem Verhalten der schweren Metallsalze ist jedoch nur scheinbar, indem das Wasserstoffgas einer secundären Einwirkung des durch den Strom unmittelbar ausgesonderten alkalischen Metalles auf das Wasser seine Entstehung verdankt. Thatsachen wie die folgende gestatten keinen Zweifel über dieses Verhalten. Man elektrolysire eine Auflösung von Kochsalz oder von schwefelsaurem Kali in zweien durch eine poröse Wand getrennten Zellen in der Art, dass als positive Elektrode eine Kupferplatte, als negative Elektrode ein Platindraht benutzt wird, dessen ganze freie Fläche unter eine graduirte Glocke geleitet ist; achtet man zugleich darauf, den Strom nicht so stark werden zu lassen, dass an der Kupferplatte sich Gas entwickeln kann, so wird man nach Beendigung des Versuches finden, dass der Gewichtsverlust der Kupferplatte (in beiden Lösungen) sehr nahe chemisch proportional ist dem unter der Glocke gesammelten Wasserstoffgas. Giesst man schliesslich die Flüssigkeiten beider Abtheilungen des Zersetzungsbehälters zusammen, so wird das in der einen erzeugte Chlorkupfer oder schwefelsaure Kupfer durch das in der anderen gebildete Alkali vollständig niedergeschlagen, und man erhält wieder eine neutrale Flüssigkeit. Die Menge des gebildeten Aetz-

kalis oder Aetznatrons war also ein Aequivalent des gesammelten Wasserstoffs.

Wasserfreie Elektrolyte im geschmolzenen Zustande werden durch den elektrischen Strom gerade so wie in ihren wässerigen Lösungen und auch nach demselben quantitativen Verhältnisse zerlegt. So zerfällt geschmolzenes Chlorblei in Gl und Pb, geschmolzenes Chlormagnesium in Gl und Mg, geschmolzenes salpetersaures Silber in Ag und in eine proportionale Menge von Bestandtheilen der Salpetersäure, geschmolzenes chromsaures Kali, soweit es neutral ist, in K (das sich dann freilich auf Kosten der umgebenden Säure wieder oxydirt) und CrO_4. Das geschmolzene Aetzkali wird in Sauerstoff und Kalium zerlegt; weil dasselbe aber Hydratwasser enthält, so erscheint neben dem Kalium auch Wasserstoffgas.

Die vorstehenden Erfahrungen zusammengefasst, führen zu dem merkwürdigen Satze, dass derjenige elektrische Strom, welcher die Elektrolyse von 1 Aeq. Wasser zu bewirken vermag, in jeder anderen binären, aus einem elektropositiven und einem elektronegativen Bestandtheile gebildeten Verbindung, die er durchdringen kann, gleichfalls 1 Aequivalent derselben zersetzt, indem er den elektropositiven Bestandtheil oder die entsprechende Atomgruppe nach der negativen Elektrode, den negativen Bestandtheil oder die denselben vertretende Atomgruppe nach der positiven Elektrode treibt[1]).

Dieser wichtige Satz, welchen Faraday entdeckt hat, wird das elektrolytische Gesetz genannt. Dasselbe gilt ohne Ausnahme für elektrische Ströme jeder Quelle und von jeder Stärke, selbst bis zu den geringsten nachweisbaren Elektricitätsmengen.

Elektrische Massen, die auf die Nadel eines empfindlichen Galvanometers sehr auffallende Wirkungen hervorbringen, können gleichwohl, wenn man ihre zersetzende Kraft als Maassstab anlegt, so gering erscheinen, dass es besonderer Vorkehrungen bedarf, um das Resultat ihrer chemischen Thätigkeit wahrnehmbar zu machen. Die wichtigste dieser Vorkehrungen besteht darin, die relative Stromstärke an den Eintritts- oder Austrittsstellen des Stromes in Bezug auf die Zersetzungsflüssigkeit so gross wie möglich zu machen, oder, was dasselbe bedeutet, den Querschnitt des Stromleiters an denjenigen Stellen, an welchen die Bestandtheile einer Verbindung sich ausscheiden sollen, möglichst zu verkleinern. Denn es ist einleuchtend, dass alle solche Umstände, welche den Erfolg der Zersetzung sichtbar machen können, z. B. Bildung von Gasblasen, Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit, der Farbe an der Zersetzungsstelle, dann am deutlichsten hervortreten müssen, während diejenigen Einflüsse, die das quantitative Verhältniss

---

[1]) Früher betrachtete man, wie schon erwähnt worden, die chemisch elektrische Zersetzung der alkalischen und Erdsalze in Säure, welche am positiven Pole auftritt, und in Basis, welche am negativen Pole erscheint, als die directe Wirkung des Stroms; und um diese Betrachtungsweise mit der Thatsache in Einklang zu bringen, dass Silber, Kupfer und andere schwere Metalle regulinisch ausgefällt werden, musste man sich zu der weiteren Annahme bequemen, dass auch die schweren Metallsalze in Säure und Oxyd zerlegt würden; weil aber gleichzeitig auch Wasser in seine Bestandtheile zerfalle, so werde durch dessen Wasserstoff das Metalloxyd reducirt. Hiernach würde derselbe elektrische Strom, welcher 1 Aeq. Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt, durch die Lösung eines Metallsalzes geleitet, 1 Aeq. dieses Salzes und zugleich 1 Aeq. Wasser zersetzen.

der ausgefällten Stoffe zu ändern oder deren Masse zu vermindern trachten, wie Auflöslichkeit, Wegführung durch Oxydation u. s. w., an Macht verlieren.

Um z. B. die durch sehr geringe Elektricitätsmengen bewirkte Wasserzersetzung zu zeigen, gebraucht man als Pole die sogenannten Wollaston'schen Spitzen. Ein sehr feiner Platindraht wird an dem einen Ende eines doppeltschenkelig gebogenen Glasrohres eingeschmolzen, dann dessen äusserer Theil hart an dem Glase abgeschnitten und so abgefeilt, dass nur noch seine Querschnittsfläche als Austrittspforte für die Elektricität übrig bleibt. Beide Schenkel des Glasrohres sind mit Quecksilber gefüllt, durch welches die Zuleitung geschieht. Werden zwei solche Spitzen in ein Wassergefäss getaucht, dann die eine mit dem positiven, die andere mit dem negativen Conductor einer Elektrisirmaschine in leitende Verbindung gesetzt, so bemerkt man die Gasentwickelung an beiden Polpunkten, so lange die Maschine gedreht wird, selbst dann, wenn die letztere eine nur ganz geringe Ausgiebigkeit besitzt.

Bei der Reduction auf galvanischem Wege solcher Metalle, welche sich auf Kosten ihrer sauerstoffhaltigen Umgebungen leicht wieder oxydiren, bildet geringer Umfang der Polfläche häufig ein sehr wirksames Hülfsmittel, um die Oxydation der durch den Strom bereits reducirten Metalltheile während der Fortdauer des Versuches zu verhindern oder doch aufzuhalten. Mit Hülfe dieses Kunstgriffes ist es bekanntlich H. Davy gelungen, die metallischen Grundlagen der Alkalien zu isoliren. Um z. B. das Kalium zu reduciren, wurde Kalihydrat, das in einer Platinschale lag, mit wenig Wasser befeuchtet und damit die Spitze eines Platindrahtes in Berührung gebracht, der zum negativen Pol einer starken galvanischen Kette leitete, deren positives Ende mit der Platinschale in Berührung stand. Um die Platinspitze bildete sich das Kalium in kleinen, quecksilberähnlichen Kugeln, die aber bei der Berührung mit Luft meistens sich sogleich entzündeten und wieder zu Aetzkali verbrannten. Auf ähnliche Weise lassen sich Calcium, Strontium, Barium aus den mit Salzsäure angesäuerten kochend heissen concentrirten Lösungen ihrer Chlorüre in kleinen Mengen reduciren. Der Platindraht wird, bevor man seine Spitze eintaucht, amalgamirt. Am leichtesten gelingt die Reduction mit dem Barium, schwieriger mit Calcium, da sich die Polspitze bald mit einer Kruste Kalk überzieht, die den Strom unterbricht. Man muss daher, um nur einigermaassen erhebliche Mengen des Metalles zu erhalten, sehr häufig die rasch getrocknete Kruste vom Drahte abstreifen und diesen von Neuem amalgamiren.

Da kleine Polflächen, wie man weiss, den Leitungswiderstand bedeutend vergrössern, so ist es rathsam bei Versuchen dieser Art, die eine negative Elektrode von sehr geringem Umfang erfordern, dem Strome an der positiven Seite eine möglichst grosse Eintrittsfläche zu bieten. Bei dieser Vorsicht lassen sich öfter schon mit wenigen beständigen Paaren kräftige Reductionswirkungen hervorbringen.

Die folgende Einrichtung der Zersetzungszelle hat Bunsen empfohlen. Als positiver Pol dient die innere leitende Hohlfläche eines in einem Porcellantiegel stehenden, mit Salzsäure angefüllten, im Wasserbade heiss erhaltenen Kohlentiegels. Eine kleine in demselben stehende poröse Thonzelle ist zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit bestimmt; in die letztere taucht endlich als negativer Pol

nach Befinden ein schmaler Streifen oder ein Draht von Platin. Bringt man in die Thonzelle concentrirte Lösungen, z. B. von Chrom- oder Manganchlorür, so ist es leicht, schon unter der Einwirkung von vier Bunsen'schen Paaren in kurzer Zeit ziemlich grosse Stücke dieser Metalle chemisch rein darzustellen.

Einige unter den Alkalimetallen und Erdmetallen bilden leicht schmelzbare Chlorüre, welche sich vorzugsweise zu Reductionsversuchen auf elektrolytischem Wege eignen. Um z. B. Magnesium aus Chlormagnesium darzustellen, wird dieses Salz in einem ungefähr $3^1/_2$ Zoll hohen, 2 Zoll weiten Porcellantiegel (Fig. 52) geschmolzen, der durch ein bis zu seiner halben Tiefe hinabreichendes Diaphragma (das aus einem dünnen Porcellandeckel hergestellt sein kann) in zwei Hälften getheilt ist, in deren einer das abgeschiedene Chlor aufsteigt und von dem in der anderen abgesetzten Magnesium fern gehalten wird. Der Tiegel wird mit dem aus einem gewöhnlichen Ziegelstein gefeilten doppelt durchbohrten Deckel (Fig. 53) bedeckt, durch dessen Löcher die aus Bunsen'scher Kohle zurechtgefeilten Pole *c c* der Batterie in die schmelzende Salzmasse der beiden Abtheilungen hinabreichen. Zur Befestigung der Kohlenpole im Deckel dienen die Kohlenkeile *d d*, zwischen welchen man auch die beiden Platinstreifen zur Zu- und Ableitung des Stromes einklemmt. Da das sich abscheidende Metall leichter ist als die fliessende Salzmasse, sich also an die Oberfläche begeben und daselbst verbrennen würde, so giebt man dem negativen Pole eine etwas gekrümmte Gestalt und auf der concaven Seite sägenförmige Einschnitte, in welchen sich dann das Metall ansammelt, zugleich aber leitet man das Erhitzen der Salzmasse so, dass der höhere Theil der Oberfläche in dem schief stehenden Tiegel erstarrt ist, so dass hier unter dieser Decke das Metall sich sammelt ohne mit der Luft in Berührung zu kommen.

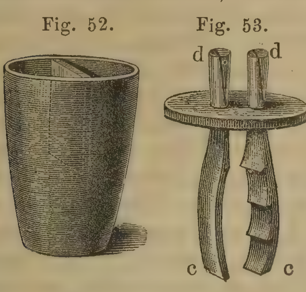


Fig. 52. Fig. 53.

Nach derselben Methode lässt sich das Aluminium aus dem schon unter 200° C. schmelzbaren Doppelsalze des Chloraluminiums mit Chlornatrium reduciren. Da sich das Metall bei dieser niederen Temperatur pulverförmig ausscheidet, so trägt man während der Elektrolyse allmälig so viel pulverisirtes geschmolzenes Kochsalz in die Mischung ein, dass sich die Temperatur endlich beinahe zum Schmelzpunkte des Silbers steigert. Dadurch sammelt sich das Aluminium innerhalb der Salzmasse zu grossen regulinischen Kugeln.

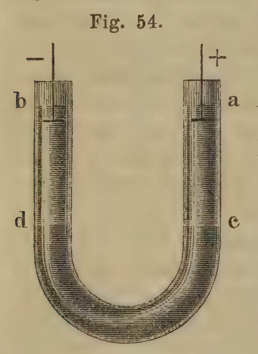
In einem Gemische mehrerer Elektrolyte tragen alle im Verhältniss ihrer Leitfähigkeit und vorhandenen Menge zur Fortleitung des Stromes bei; alle erfahren daher verhältnissmässige Zersetzung. Geht z. B. der elektrische Strom durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salzsäure, so erhält man am positiven Pole Sauerstoff und Chlor, beide Stoffe in einem Verhältnisse, welches abhängig ist von dem Mischungsverhältnisse der Säuren, aber unabhängig von der Stromstärke. Am negativen Pole tritt natürlich nur Wasserstoff auf, dessen Menge mit der gleichzeitig voltametrisch angesammelten Menge übereinstimmt. Die Stärke der Zersetzung gehorcht also auch in einem Gemische chemischer Verbindungen dem elektrolytischen Gesetze.

Die Lösungen der Salze im Wasser sind eigentlich schon durch die Gegenwart dieses Auflösungsmittel gemischte Elektrolyte. Weil aber das reine Wasser ein ausserordentlich schlechter Leiter ist, so tritt sein Antheil an der Fortleitung des Stromes und an der Zersetzung in dem Grade zurück, dass man denselben meist unbeachtet lassen kann.

In den Mischungen mehrerer Salze lässt sich der Antheil, welchen jedes einzelne derselben an der Leitung des Stromes nimmt, in den häufigsten Fällen nicht unmittelbar aus dem Endergebniss der Zersetzung erkennen. Ist z. B. eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol durch Ueberschuss von Säure oder durch Eisen, oder Zink, oder ein Natronsalz verunreinigt, so scheidet sich während der Einwirkung des Stromes, und so lange sich Kupferlösung in hinreichender Menge in der Umgebung der negativen Elektrode befindet, an dieser nur Kupfer aus. Allein man weiss, dass Eisen, Zink, Natrium das Kupfer aus seinen Lösungen ausfällen, diese Metalle konnten daher bei Gegenwart von Kupfervitriol am negativen Pole nicht niedergeschlagen werden. War die beigemischte Natriumverbindung Kochsalz, so erscheint am positiven Pole neben Sauerstoff auch Chlor, woraus deutlich hervorgeht, dass der Strom nicht bloss Kupfervitriol zersetzte.

Einen sehr deutlichen Einblick in den inneren Vorgang der elektrisch chemischen Zersetzung gewährt die höchst merkwürdige Eigenschaft der Elektrolyte, dass ihre Bestandtheile mit der elektrischen Strömung ebenfalls nach entgegengesetzten Richtungen fortschreiten oder wandern. Um diese Erscheinung zu beobachten, kann man in folgender Weise verfahren: Man nehme ein etwa 6 Linien weites doppelschenkliches Glasrohr *a b* (Fig. 54) und bringe mittelst einer Pipette in den gekrümmten Theil *d c* desselben eine Auflösung von schwefelsaurem Kali. Während dann die Oeffnung bei *b* luftdicht geschlossen ist, lässt sich der Schenkel *a c* und eben so umgekehrt der Schenkel *b d* mit reinem Wasser in der Art vorsichtig anfüllen, dass die untere Flüssigkeit sich mit dem Wasser nur auf wenige Linien Höhe mischen kann, folglich die bei *a* und *b* eingesenkten Platindrähte, die man zu flachen Spiralen gewunden hat, nur mit reinem Wasser in Berührung kommen können. Wenn man den so gebildeten flüssigen Bogen in eine Bunsen'sche Kette, wenn auch von starker Kraft, z. B. von 15 bis 20 Paaren einschliesst, so dass der Strom etwa bei *a* ein- und bei *b* wieder austreten muss, so zeigt sich doch in den ersten Stunden nur eine sehr schwache Gasentwickelung an den beiden Elektroden. Nach und nach nimmt aber die Zersetzung zu und gleichzeitig bemerkt man bei *a* ein Herauftreten freier Säure, bei *b* ein Herauftreten von Aetzkali; denn zugesetzte Lackmustinctur wird bei *a* geröthet, bei *b* aber, wenn man dieselbe zuvor geröthet hatte, wieder blau gefärbt. Hatte man die Lösung *d c* vor dem Eingiessen mit Lackmus blau gefärbt, so wird sie bei *c* roth, bei *d* aber tiefer blau. Offenbar hatte das an der Grenze gegen Wasser ausgeschiedene Kalium sich auf Kosten des ersteren oxydirt und so das Fortschreiten der Zersetzung durch das Wasser vermittelt. In der Folge tritt dann das freie, durch die Umgebung in Auflösung er-

Fig. 54.



haltene Kali selbst in den Kreis der Zersetzung ein (siehe unten S. 747).

Wenn man in den unteren Theil des gebogenen Rohres anstatt des schwefelsauren Kalis, die Lösung eines Magnesium-, Kupfer- oder Zinksalzes bringt, so schreitet bei genügender Dauer des Stromes die Säure ebenfalls bis zum positiven Pole vor, das Oxyd des Metalles wird aber schon an der Wassergrenze bei *d* ausgefällt, weil es in der Umgebung das geeignete Lösungsmittel nicht vorfindet. Dass übrigens dieses Oxyd nicht unmittelbar als solches durch den Strom abgesetzt worden, erkennt man leicht aus der Entbindung von Wasserstoffgas am negativen Pole. Mischt man zu der Flüssigkeit bei *b* von Zeit zu Zeit einige Tropfen Essigsäure, so bleibt der Oxydniederschlag bei *d* aus oder verschwindet wieder, und die Metalle setzen ihre Wanderung bis zum negativen Pole fort. War in den Bogen *d c* des Rohres ein Gemisch mehrerer Metallsalze gebracht worden, so bewegen sich gleichzeitig Theile dieser verschiedenen Metalle gegen den negativen Pol, und gelangen, wenn sie ein Auflösungsmittel vorfinden, schliesslich bis zur Elektrode, wo sich diejenigen, welche die Eigenschaft besitzen, direct das Wasser zu zersetzen, als Oxyde, die anderen aber in Metallform absetzen.

Wenn das Lösungsmittel aus der nächsten Umgebung der Polfläche verschwunden ist, was in sehr verdünnten Salzlösungen bald geschieht, so scheiden sich alle Metalle in Oxydform ab, während unmittelbar an der Elektrode Wasserstoffgas erscheint.

Nicht alle zusammengesetzten Körper, welche den elektrischen Strom leiten und dabei zersetzt werden, lassen sich nach den herrschenden Vorstellungsweisen als binäre Verbindungen betrachten von 1 Aequivalent des einen mit 1 Aequivalent des anderen Bestandtheiles, von welchen allerdings wieder der eine oder der andere, oder auch beide, zusammengesetzte Atomgruppen sein können, so jedoch, dass sie bezüglich ihres elektrischen Verhaltens mit der Eigenschaft einfacher Atome bekleidet sind. So pflegt man das Kupferchlorür, welches im geschmolzenen Zustande ein Leiter ist, als eine Verbindung von 1 Aeq. Chlor mit 2 Aeq. Kupfer zu betrachten; Aluminiumchlorid, das geschmolzen ebenfalls vortrefflich leitet, enthält auf 3 Aeq. Chlor 2 Aeq. Aluminium; auch trockene Chromsäure, welche auf 1 Aeq. Chrom 3 Aeq. Sauerstoff enthält, leitet, sobald sie durch Erhitzen flüssig geworden ist.

Angenommen nun, in den Schliessungsbogen einer elektrischen Kette werden drei Zersetzungszellen eingeschaltet, die man mit den drei genannten Stoffen im geschmolzenen Zustande angefüllt hat, und ausserdem eine vierte Zersetzungszelle mit Kupfervitriol in Wasser gelöst; so wird man finden, dass derselbe elektrische Strom, welcher aus der Kupferoxydlösung 1 Aeq. Kupfer und 1 Aeq SO_4 ausscheidet; aus dem Kupferchlorür die doppelte Menge Kupfer auf 1 Aeq. Chlor, aus dem Chloraluminium auf dieselbe Menge Chlor nur $^2/_3$ Aeq. Aluminium und endlich aus der Chromsäure auf 1 Aeq. Sauerstoff nur den dritten Theil von 1 Aeq. Chromoxyd ($Cr_2 O_3$), und zwar letzteres am negativen Pole absondert. Diese ungleichen, aber durch den elektrischen Strom gleichzeitig ausgefällten Gewichtsmengen der verschiedenen Stoffe, müssen elektrisch betrachtet gleichwerthig sein. Erfahrungen dieser Art, die sich bei zahlreichen niederen und

höheren Verdindungsstufen wiederholen, haben zu einer Erweiterung des elektrolytischen Gesetzes geführt, wonach das letztere jetzt in folgender Weise ausgesprochen werden kann.

Die näheren oder durch den elektrischen Strom unmittelbar trennbaren Bestandtheile eines Elektrolyten sind zu zwei oder binär gruppirt.

Das Gewichtsverhältniss dieser beiden Bestandtheile ist das ihrer Atomgewichte, oder auch von Vielfachen ihrer Atome.

Wenn derselbe elektrische Strom durch mehrere Elektrolyte hinter einander geleitet wird, so findet man, dass die in diesen verschiedenen Flüssigkeiten gleichzeitig in gleicher Richtung nach den Elektroden geführten Bestandtheile im Gewichtsverhältnisse ihrer Atome oder auch von Vielfachen ihrer Atome stehen.

Die unmittelbare oder primäre Wirkung der elektrochemischen Zersetzung wird häufig durch secundäre chemische Einflüsse verändert und dadurch die Einfachheit des Vorgangs gestört und getrübt. So ist früher bewiesen worden, dass Säurehydrate durch den elektrischen Strom in Wasserstoff und in einen elektronegativen Bestandtheil gespalten werden, der selbst dann, wenn er eine zusammengesetzte Atomgruppe bildet, als Ganzes nach dem positiven Pole wandert. Ueberlässt man jedoch concentrirte Salpetersäure zwischen Platinpolen der Einwirkung des Stromes, so zerfällt sie in Stickstoffoxyd, welches am negativen Pole auftritt, und in Sauerstoff. Unter gleichen Umständen wird Jodsäure in Jod, das sich am negativen Pole ausscheidet, und in 5 Aeq. Sauerstoff, die am positiven Pole erscheinen, zerlegt. Diese und ähnliche Zersetzungserscheinungen sind keine directen Wirkungen des Stromes, denn wenn man den Gang der Elektrolyse der Salpetersäure und Jodsäure genauer verfolgt, etwa mit Hülfe der Vorrichtung (Fig. 20), so erkennt man bald, dass diese Säuren gleich wie die Schwefelsäure sich nach und nach ganz aus der Umgebung des negativen Poles entfernen und nach der Seite des positiven Poles hin sich anhäufen. Auch lässt es sich leicht einrichten, dass sich am negativen Pole von Anfang an und so lange der Versuch dauern mag nur Wasserstoffgas entwickelt, wenn man Sorge getragen hat, die Polfläche beim Beginne der Zersetzung ausser der unmittelbaren Berührung mit der Jodsäure zu setzen, indem z. B. die oberste Flüssigkeitsschicht, in welche die Elektrode taucht, aus sehr verdünnter Schwefelsäure besteht. Der Niederschlag von Jod im einen Falle oder die Bildung von Stickstoffoxyd im anderen geschieht also durch eine secundäre chemische Einwirkung, nämlich durch die Einwirkung des elektrolytisch ausgesonderten Wasserstoffs, dessen reducirende Kraft im Augenblicke der Ausscheidung oder im Erzeugungszustande, wie man weiss, ungemein gesteigert wird.

Aus demselben Grunde wird, wie bereits früher bemerkt worden, aus den Lösungen der meisten schweren Metalle, selbst bei überschüssiger Säure, so lange sie concentrirt genug sind, nur Metall ohne gleichzeitige Entwickelung von Wasserstoffgas abgesetzt. Aus Manganlösungen erhält man neben dem Metalle, bei abnehmender Concentration mehr und mehr, auch Oxyd und Wasserstoffgas; nur in den wässerigen Lösungen alkalischer Salze erscheint das ganze Aequivalent der elek-

trisch zersetzenden Kraft in der Form von Wasserstoffgas. Bietet man aber dem Strome als negative Elektrode eine Quecksilberfläche, so treten alsbald auch diese leichter oxydablen Metalle wenigstens theilweise metallisch, und zwar in Form von Amalgamen auf.

Zink, Kupfer, Silber und andere Metalle, wenn sie durch Ströme von relativ (d. h. verglichen zur Oberfläche der Elektrode) mässiger Stärke und ohne gleichzeitige Entbindung von Gas ausgeschieden werden, bedecken die Polplatte mit einem ganz gleichförmigen, zusammenhängenden und dichten Ueberzuge. Hierauf beruht die Galvanoplastik. Der Kupferniederschlag, weil er ohne Schwierigkeit fest zusammenhängend und aus concentrirten Lösungen sehr rein erhalten werden kann, lässt sich häufig mit Vortheil benutzen, um aus seinem Gewichte die zersetzende Kraft des Stromes abzuleiten. Die damit bedeckte Elektrode muss mit reinem Wasser rasch abgewaschen und dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet werden. Als Maass sehr schwacher Ströme benutzt man besser den aus neutralem salpetersauren Silber gewonnenen elektrolytischen Silberniederschlag.

Gleichwie Wasserstoff besitzt auch galvanisch ausgeschiedener Sauerstoff im Augenblicke der Absonderung ein sehr mächtiges Verbindungsbestreben. Darauf beruht seine schon erwähnte Eigenschaft, die meisten Metalle, die man als positive Elektrode benutzt, mit Leichtigkeit, selbst in reinem Wasser, zu oxydiren. Diese oxydirende Kraft erstreckt sich aber auch auf die den positiven Pol umgebenden Flüssigkeiten. So enthält verdünnte Schwefelsäure, welche als Zersetzungsflüssigkeit im Voltameter gedient hat, stets Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, während zugleich das Auftreten von Ozon sich durch den eigenthümlichen Geruch dieses Körpers verräth. Wasserstoffgas, welches man über solcher Säure stehen lässt, erfährt dadurch zuweilen eine Verminderung des Volumens. In Bleilösungen, auch bei sehr starker Verdünnung, bildet sich an der positiven Elektrode das braune Bleihyperoxyd, in Manganlösungen unter denselben Umständen Manganhyperoxyd. Ebenso nehmen Eisenoxydulsalze mit Begierde den Sauerstoff vom positiven Pole. Auch die wässerigen Lösungen solcher chemischer Verbindungen, welche Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff als Bestandtheile enthalten, bieten zahlreiche Beispiele der mächtigen oxydirenden Wirksamkeit des elektrolytischen Sauerstoffes. Kolbe hat diesen Weg zur Zersetzung der Essigsäure, Valeriansäure und Buttersäure benutzt. Um z. B. die Essigsäure zu zersetzen, wurde eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Kali elektrolysirt. Dieses Salz, $C_4H_3KO_4$, spaltete sich dadurch in Kalium und in die Atomgruppe $C_4H_3O_4$; das Kalium, am negativen Pole auftretend, zersetzte dort Wasser und bildete Aetzkali und sein Aequivalent in Wasserstoffgas. Die Atomgruppe $C_4H_3O_4$ wanderte bis zum positiven Pole, wo sie aber nicht zu $C_4H_3O_3$, welches mit HO Essigsäurehydrat hätte bilden können, und O zerfiel; sondern dieses Atom O oxydirte einen Theil des Kohlenstoffs, wodurch Methylgas (C_2H_3) und Kohlensäure ($2CO_2$) auftrat ($C_2H_3 + 2CO_2 = C_4H_3O_4$).

Veränderungen ähnlicher Art, wie durch den Sauerstoff, werden durch Chlor und andere elektronegative Elemente im Augenblicke ihrer Ausscheidung durch den elektrischen Strom herbeigeführt. So erhält man bei der Elektrolyse von Salmiaklösung, wenn die Pole durch eine poröse Wand getrennt sind, am negativen Pole zwar Wasserstoff und

Ammoniak, aber am positiven kein Chlor, sondern Chlorstickstoff in kleinen, leicht explodirenden Tröpfchen. In einer Lösung von Chlorkalium entsteht am negativen Pole freies Aetzkali und Wasserstoffgas, an dem in einer besonderen porösen Zelle befindlichen positiven Platinpole chlorsaures und selbst überchlorsaures Kali, zugleich mit Salzsäure. Diese Säuren konnten unter diesen Umständen nur auf Kosten von zersetztem Wasser entstanden sein. Cyankalium verwandelt sich unter ähnlichen Bedingungen in cyansaures Kali.

Die Erklärung der elektrischchemischen Zersetzung fliesst als eine nothwendige Folge aus der Volta'schen Theorie. Nach dieser Theorie gelangen ungleichartige Stoffe im Augenblicke der Berührung in entgegengesetzt elektrische Zustände, die sich, so lange die Berührung währt, unveränderlich erhalten. Dieser Satz gilt nicht nur für grosse Berührungsflächen, sondern auch für jeden einzelnen Berührungspunkt zweier Körper. Folglich müssen auch die kleinsten Elementarbestandtheile elektrolysirbarer Verbindungen bleibend mit entgegengesetzten Elektricitäten behaftet sein. Diese beiden Fluida waren durch die wechselseitige Einwirkung, welche im Augenblicke des Zusammentretens der Bestandtheile einer sich bildenden chemischen Verbindung stattfindet, ausgeschieden worden, ohne übrigens dadurch von ihrer das Wesen der elektrischen Flüssigkeiten bezeichnenden Fähigkeit verloren zu haben, bis zu einer gewissen Grösse elektrischer Differenz, welche für je zwei gegebene verschiedenartige Elemente bleibend und ganz unveränderlich ist, sich wechselseitig zu binden.

In diesem Sinne ist z. B. in dem Wasser jedes Atom Wasserstoff dauernd mit $+ E$, der zugehörige Sauerstoff mit einem gleich grossen Antheil $- E$ behaftet. Beide Elemente, betrachtet in ihrer elektrischen Beziehung zu einander, bilden daher ein elektromotorisches Paar und besitzen einen bestimmten Spannungsunterschied oder eine bestimmte elektrische Differenz.

Gelangt Wasser oder irgend ein anderer Elektrolyt im flüssigen Zustande in den Kreis des elektrischen Stromes, so werden seine beiden Elemente, je nach deren eigenthümlicher elektrischer Beschaffenheit, von den Elektroden, z. B. Platinplatten, ungleich angezogen, und die leicht beweglichen Theile dadurch genöthigt, sich nach derjenigen Richtung, nach welcher die Zersetzung vor sich geht, zu ordnen. Z. B. die mit $- E$ behafteten Sauerstoffatome des Wassers wenden sich gegen die positive Elektrode, die mit $+ E$ behafteten Wasserstoffatome gegen die negative Elektrode. Jedes in dieser Weise (Fig. 55) geordnete Element tritt in ganz gleiche Beziehung zu dem einen oder anderen der ihm benachbarten ungleichartigen Elemente, es kann ebensowohl mit dem einen wie mit dem anderen verbunden betrachtet werden.

Fig. 55.

In eine ähnliche Beziehung gelangen die äussersten Sauerstoff- und Wasserstoffatome zu denjenigen Punkten der eingetauchten Platinflächen, womit sie in Berührung kommen. Die $- E$ der Sauerstofftheile, soweit sich diese an die Fläche der positiven Elektrode anlehnen können, bindet bis zur Grenze der zwischen Platin und Sauerstoff

möglichen elektromotorischen Thätigkeit einen entsprechenden Theil der dem Platin zuströmenden $+ E$. Ebenso wird an der anderen Elektrode $- E$ durch die $+ E$ der sich anlehnenden Wasserstofftheile gebunden. So entstehen im Kreise der geschlossenen Kette zwei neue elektromotorische Paare, die polarisirten Platten, welche der ursprünglich thätigen Kraft entgegenwirken und daher einen Theil derselben aufheben. Die Grösse dieser Gegenkräfte zusammengenommen kann jedoch höchstens die Summe der von den elektrischen Erregungen des Platins durch Sauerstoff und des Wasserstoffes durch Platin abhängigen Spannungsunterschiede erreichen. Ist die ursprüngliche Kraft der Kette grösser, so wird ein Strom durch die ganze Grösse dieses Unterschiedes in Bewegung gesetzt. Ist die ursprüngliche Kraft geringer, so verschwindet die elektrische Strömung gleichwohl nicht ganz und gar, d. h. die Gegenkraft nähert sich zwar der Grenze des elektrischen Gleichgewichtes, ohne jedoch dasselbe jemals ganz erreichen zu können; denn ein Theil der an den Metallflächen verdichteten Gase tritt jeden Augenblick in die Flüssigkeit zurück, und dieser Verlust kann nur durch die Fortdauer des Stromes und der Zersetzung immer wieder ausgeglichen werden.

Die Zersetzung, nach ihrer ursprünglichen Richtung einmal eingeleitet, dauert daher fort, wenn auch in gewissen Fällen mit stufenweise abnehmender und zuletzt bis zu einem sehr kleinen Bruchtheile verminderter Stärke. Die positive Platte äussert daher später, ähnlich wie im ersten Augenblicke der Schliessung, eine Anziehung gegen das elektronegative Element, die negative Platte eine Anziehung gegen das elektropositive Element der flüssigen Verbindung. Demzufolge umgiebt sich die positive Elektrode mit einer neuen Schicht von Sauerstofftheilchen. Diese kommen, wenn die Oberfläche der Elektrode bereits dicht mit Sauerstoff überzogen war, unmittelbar nicht mit Platin, sondern mit den schon früher abgelagerten Sauerstofftheilen, also mit gleichartigem Stoffe in Berührung. Nichts hindert in diesem Falle den wirklichen Uebertritt ihrer $- E$ zu einem entsprechenden Theile von $+ E$ der Polplatte, sowie die wechselseitige Ausgleichung dieser Fluida. So gelangt der Sauerstoff aus dem Erzeugungszustande, in welchem er mit $- E$ beladen war, in den natürlichen oder unelektrischen Zustand, und kann, wenn in hinlänglicher Menge abgeschieden, sich gasförmig entwickeln. In ganz ähnlicher Weise verhalten sich die Wasserstoffatome und allgemein die elektropositiven Bestandtheile einer flüssigen Verbindung am negativen Pole.

Nach dieser Vorstellungsweise ist die Fortleitung der Elektricität durch eine elektrisch zersetzbare flüssige chemische Verbindung nichts Anderes als eine Uebertragung der ursprünglich in jedem ihrer beiden Elemente enthaltenen Elektricitätsmenge von Atom zu Atom durch die ganze zwischen den Elektroden befindliche Flüssigkeitsschicht. Es folgt daraus, dass die Quantität der Zersetzung der Menge in Bewegung gesetzter Elektricität genau proportional sein muss, oder auch, dass die Quantität der Zersetzung, z.B. das Volumen des voltametrisch gesammelten Wasserstoffes nicht nur auf Unterschiede in der Stromstärke schliessen lässt, sondern ein genaues Maass dafür ist.

Wenn in Folge der fortschreitenden Zersetzung das eine Element eines in Zersetzung begriffenen Elektrolyts, z. B. der Wasserstoff der Schwefelsäure, d. h. der Verbindung $SO_4 + H$, durch ein anderes zwar elektrisch gleichartiges (also in unserem Falle positives), aber chemisch

ungleichartiges Element, z. B. durch das Zink, einer neutralen Lösung von Zinkvitriol vertreten werden muss, so ist es einleuchtend, dass für die Bedingung der Erhaltung des elektrischen Gleichgewichts die in die Verbindung eingehende Zinkmenge genau dieselbe Menge des positiven Fluidums wieder zuführen muss, welche mit dem ausgeschiedenen Wasserstoffe entführt worden war. Es ist dieselbe Elektricitätsmenge, welche in der Verbindung $SO_4 + Z$ auf dem Zink in Folge des Contacts sich angehäuft vorfindet. *Elektrisch äquivalente Gewichte verschiedener Stoffe sind diejenigen, welche in ihren Verbindungen mit gleichen Gewichten eines dritten Körpers gleiche Mengen von Elektricität im gebundenen Zustande enthalten.*

Die Erfahrung lehrt nun, dass *elektrisch äquivalente Gewichte* verschiedenartiger Stoffe gewöhnlich auch *chemisch äquivalent* sind. Hieraus folgt das elektrolytische Gesetz.

Mit der fortschreitenden Zersetzung eines Elektrolyten steht die Wanderung seiner Elemente im engsten Zusammenhange. Angenommen wieder, es sei Wasser die elektrolysirte Verbindung, O und Ħ mögen chemisch proportionale Mengen der beiden Elemente und E eine Elektricitätsmenge bezeichnen, die als $+E$ im Ħ und gleichzeitig als $-E$ im O eines Aequivalentes Wasser enthalten ist.

Fig. 56.

Die eingetauchten Platinelektroden seien bereits polarisirt und die Elemente des Wassers in der Richtung der Zersetzung geordnet. Ein der positiven Elektrode (Fig. 56) zunächst liegendes Wassertheilchen sei eben in der Zersetzung begriffen; sein O, in den elektrischen Zustand zurückgeführt, beginne sich gasförmig zu entwickeln; sein Ħ sei dadurch in die Verbindung mit dem O des nächsten Wasseratoms eingetreten, dessen Ħ sofort sich zu dem O des dritten Wasseratoms begeben habe u. s. w. bis zu dem (n—1) Atome Ħ, welches sich in demselben Augenblicke dem n-ten Atom O zuwendet, dessen Ħ sich an der negativen Elektrode auszuscheiden beginnt.

Da auf den Elektroden fortwährend Elektricität angehäuft ist, so wird Ħ, abgestossen, das damit eben in Verbindung getretene O_2 angezogen; beide verwechseln ihre Stellen und pflanzen diese Wirkung durch die ganze Reihe fort. Gleichzeitig sind die durch die entweichenden Gase entstandenen Lücken durch andere Wassertheilchen ausgefällt worden, welche, indem sie an der positiven Elektrode Sauerstoff, an der negativen Wasserstoff ausscheiden, in den Kreis der Zersetzung eintreten. Die in fortschreitender Zersetzung befindlichen Elemente haben dadurch die in (Fig. 57) bezeichneten Stellungen angenommen, welche vermöge der Einwirkung der Elektroden sich unmittelbar darauf in die (Fig. 58) dargestellten verändern. Diese entsprechen genau der Anordnung, von der wir ausgegangen waren.

Es sind unterdessen an der positiven Elektrode zwei Atome O, an der negativen Elektrode zwei Atome Ħ ausgeschieden, und gasförmig entbunden worden. Zu ihrer Zurückführung in den natürlichen elektrischen Zustand mussten nothwendig zwei Aequivalente Elektricität

in die Flüssigkeit eingedrungen sein. Soviel ist aber auch durch jeden Querschnitt derselben gegangen, denn in jedem Querschnitte wurde der

Fig. 57. Fig. 58.

ursprünglich daselbst vorhandene elektrische Zustand umgekehrt und wieder hergestellt.

Während des Fortschreitens der Zersetzung treten zwei beliebig gewählte ungleichartige Atome, die anfangs neben einander lagen, je um die Summe ihrer respectiven Wege auseinander. Eben so gross ist der Weg, den die elektrischen Massen, womit diese Atome beladen sind, in derselben Zeit beschrieben. Die Geschwindigkeit einer gegebenen elektrischen Masse in der Flüssigkeit ist folglich gleich der Summe der Geschwindigkeiten entsprechender Mengen der Elemente des zersetzten Elektrolyts.

Vergleichung des Galvanometers mit dem Voltameter. Wenn man in den Schliessungsbogen einer constanten elektrischen Kette zugleich mit dem Voltameter ein Galvanometer einschaltet, und für verschiedene Ablenkungen der Nadel des letzteren die Mengen von Wasserstoffgas ermittelt, welche, auf gleichen Druck und gleiche Temperatur reducirt, in gleichen Zeiten im Voltameter sich ansammeln, so gelangt man zu dem bemerkenswerthen Ergebnisse, dass die chemische Wirksamkeit der Kette gleichen Schritt hält mit ihrer magnetischen Kraft. Da nun die Quantität der elektrisch chemischen Zersetzung der Quantität der in Umlauf gesetzten Elektricität oder, auf die Zeiteinheit reducirt, der Stromstärke (der ganzen in Bewegung gesetzten Elektricitätsmenge, dividirt durch die ganze Bewegungszeit) proportional ist, so folgt dasselbe auch für die magnetische Kraft des Stromes.

Ein Galvanometer von grosser Bequemlichkeit für den Gebrauch ist, wie man weiss, die Tangentenbussole. Die Stromstärken, mit diesem Instrumente gemessen, verhalten sich wie die Tangenten der Ablenkungsbögen der Magnetnadel. Hat man demnach in dem Schliessungsbogen einer constanten Kette eine Tangentenbussole aufgestellt, so giebt die Tangente der Ablenkung, multiplicirt mit der Wirkungszeit, einen proportionalen Ausdruck für die Grösse des Zinkverbrauchs, für die Menge des gebildeten Wasserstoffs und im Allgemeinen für den Erfolg der chemischen Thätigkeit in dieser Kette.

Dieser proportionale Ausdruck kann aber auch ein absoluter werden, wenn die einer gewissen Ablenkung der Nadel entsprechende Wasserstoffbildung, oder der entsprechende Kupferniederschlag, oder für den Fall sehr schwacher Ströme besser die Menge des aus neutralem salpetersauren Silber ausgefällten Silbers recht genau bestimmt worden ist. Angenommen, für eine gewisse Tangentenbussole sei gefunden worden, dass in einer Secunde und unter dem Einflusse der

Kraft 1 = *tang.* 45° eine Wasserstoffmenge von a Gramme entwickelt werde, so ist für einen beliebigen Ablenkungsbogen φ, die in der Zeit t erfolgende chemische Thätigkeit durch die Gleichung: $w = a.t.tang.\ \varphi$ gegeben. Zwar bezeichnet w zunächst eine Wasserstoffmenge. Um jedoch daraus die Menge des durch denselben Strom und in derselben Zeit aufgelösten oder ausgefällten Zinks, Kupfers, Silbers u. s. w. abzuleiten, bedarf es nur, a mit dem Atomgewichte des betreffenden Stoffes zu multipliciren.

Die Grösse a ändert sich natürlich von einem Messinstrumente zum anderen. Aber einmal für verschiedene Galvanometer ermittelt, sind dieselben eben dadurch vergleichbar gemacht.

Diejenige Elektricitätsmenge, welche erfordert wird, um die Gewichtseinheit Wasserstoff, z. B. ein Milligramm, auszuscheiden, nennt man das chemische Aequivalent der Elektricität. So oft diese Elektricitätsmenge in Umlauf gesetzt worden ist, gleichgültig in welcher Zeit, eben so oft hat sich aus Wasser, durch welches der Strom ging, 1 Milligramm Wasserstoff und 8 Milligramm Sauerstoff, aus einer Kupferlösung 31,7 Kupfer, aus einer Silberlösung 108,1 Silber und im Allgemeinen aus jeder zersetzbaren Flüssigkeit, die man der Einwirkung desselben Stromes unterwarf, ein Aequivalentgewicht eines jeden ihrer beiden näheren Bestandtheile aussondern müssen.

Das Galvanometer, insbesondere die Tangentenbussole, bietet ein sehr bequemes Hülfsmittel, beliebige elektrochemische Zersetzungen in ihrem Gange aufs Genaueste zu verfolgen. Man weiss z. B., dass, bezogen auf eine Tangentenbussole von 1 Decimeter Radius des einfachen Ringes und auf die Stromstärke 1 = *tang.* 45°, 1 Milligramm = 11,1634 Cubikcentimeter Wasserstoffgas von 0° Temperatur und unter 760 Millimeter Druck in 32,3 Secunden elektrolytisch gebildet wird. Bei irgend anderer Stromstärke, welche den Ablenkungsbogen φ bewirkt, also durch *tang.* φ bezeichnet werden kann, ist die Zeit, in welcher ein Milligramm Wasserstoff geliefert wird: $t = \frac{32,3}{tang.\ \varphi}$.

Angenommen, derselbe Strom, welcher die Nadel der Tangentenbussole um φ Grade ablenkt, gehe durch geschmolzenes Chlormagnesium, so muss er daraus, wenn der Zersetzungsprocess richtig geleitet ist, in t Secunden 12 Milligramm Magnesium abscheiden. Es ist folglich für eine andere Zeit T; $t : 12 = T : Mg.$, und indem für t sein oben gegebener Werth gesetzt wird: $Mg. = \frac{12.T.tang.\ \varphi}{32,3}$.

Während der Fortdauer der Operation lässt sich also aus der Grösse des Bogens φ in jedem Augenblicke der Gang der Zersetzung beurtheilen.

Die Tangentenbussole mit einfachem Ringe, als Mittel zur Bestimmung der Stromstärke, hat vor dem Voltameter den grossen Vorzug, dass ihre Einschaltung in den Schliessungsbogen einer Kette den Leitungswiderstand nur unbedeutend verändert. *B.*

Elektricität durch Berührung s. S. 701.

Elektricität durch Reibung s. S. 701.

Elektricität, galvanische, s. S. 709.

Elektricität, gebundene s. S. 685.

Elektricitätsleiter s. S. 679.

Elektrische Batterie heisst eine Verbindung mehrerer Leydner Flaschen s. S. 694.

Elektrischer Condensator, ein Apparat, um Elektricitäten von geringer Dichtigkeit zu verdichten (s. S. 688).

Elektrischer Duplicator. Eine Combination von zwei Condensatoren (s. S. 689).

Elektrische Flasche oder Leydner Flasche s. S. 694.

Elektrische Kanone oder elektrische Pistole. Zum Entzünden und Explodiren von Knallgas (Sauerstoff oder Luft einerseits, mit Wasserstoff oder Leuchtgas andererseits) mittelst des elektrischen Funkens hat man die Vorrichtungen zuweilen als Kanone oder Pistole gefasst; ungefähr in der Mitte des an einem Ende offenen Rohres, welches nach dem Füllen hier mit einem Korkstöpsel zu verschliessen ist, stehen zwei Metalldrähte mit ihren Spitzen einander gegenüber, so dass hier der elektrische Funken überspringen kann; die Drähte gehen isolirt durch die Wandungen des Rohres und münden nach Aussen in Kugeln.

Elektrische Kette, constante, s. S. 714.

Elektrische Kette, zusammengesetzte, s. S. 709.

Elektrische Säule s. S. 709.

Elektrische Spannung s. S. 680.

Elektrische Spannungsreihe s. S. 706 (auch S. 754).

Elektrischer Strom s. S. 718.

Elektrische Tension s. S. 680.

Elektrische Vertheilung s. S. 687.

Elektrisirmaschine s. S. 682.

Elektrochemische Polarisation s. S. 734.

Elektrochemismus[1]) oder elektrochemische Theorie. Schon früher war eine gewisse Beziehung zwischen den chemischen und elektrischen Erscheinungen erkannt; es war nachgewiesen, dass bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen Elektricität frei werde, und dass umgekehrt unter Einfluss von Elektricität die Bildung oder Zer-

---

[1]) Winterl, N. Gehlen's Journ. Bd. VI, S. 1 u. S. 201. — H. Davy, Ebendas. Bd. V, S. 41; Elemente d. chem. Theiles d. Naturw. Berlin 1814, S. 144. — Ampère, Pogg. Annal. Bd. II, S. 185. — Dumas, Philosoph. d. Chem. S. 369. — Schweigger, Schweigg. Journ. Bd. V, S. 49; Bd. VI, S. 250; Bd. VII, S. 302 u. S. 515; Bd. VIII, S. 307; Bd. XI, S. 54, S. 330 u. S. 435; Bd. XIV, S. 510; Bd. XXV, S. 188; Bd. XXXIX, S. 214; Bd. XL, S. 9; Bd. XLIV, S. 79; Bd. LII, S. 47 u. S. 67.

legung chemischer Verbindungen möglich ist. Danach waren manche Chemiker der Ansicht, dass die chemischen Vorgänge wesentlich durch Elektricität bedingt seien, vielleicht beide dieselbe Grundkraft hätten. Berzelius [1]) hat nun versucht, alle Erscheinungen des Chemismus nach dieser Ansicht, dass Elektricität das Bedingende der chemischen Processe sei, zu erklären; die von ihm consequent und vollständig ausgearbeitete elektrochemische Theorie war Jahrzehnte lang die Grundlage aller chemischen Erklärungen, während sie besonders seit den letzten 10 oder 15 Jahren mehr und mehr als ungenügend angesehen und daher verlassen ist.

Nach dieser Theorie entstehen die eigentlichen chemischen Verbindungen nicht durch eigenthümliche Verwandtschaft der kleinsten Theile der Bestandtheile, sondern durch die Anziehung der diesen kleinsten Theilen anhaftenden Elektricitäten. In jedem kleinsten Theile sind immer die beiden entgegengesetzten Elektricitäten aufgehäuft, so aber, dass eine derselben immer die vorherrschende ist; so ist z. B. im Sauerstoff am einen Pol sehr viele negative, am andern Pol sehr wenig positive Elektricität; Kalium enthält dagegen an einem Pol sehr viel positive, am andern sehr wenig negative Elektricität; die Elemente, welche wie Sauerstoff einen Ueberschuss von negativer Elektricität enthalten, werden elektronegative, andere mit Ueberschuss an positiver Elektricität als elektropositive Körper bezeichnet. Das Verhältniss zwischen den Quantitäten der beiden Elektricitäten ist bei verschiedenen Körpern verschieden, und man unterscheidet daher elektropositivere und weniger elektropositive, und ebenso verschieden stark elektronegative Körper; der weniger elektropositive Körper verhält sich dem stärker elektropositiven gegenüber wie ein elektronegativer, und ähnlich verhalten sich die elektronegativen Körper unter einander.

Man kann danach die Elemente in zwei Gruppen: 1) elektropositive und 2) elektronegative theilen. Berzelius stellte daher die Körper in zwei Reihen so auf, dass sie vom stärksten elektronegativen Körper anfangend allmälig zu den elektronegativen Körpern übergehen und endlich mit dem elektropositivsten Körper schliessen.

1) Elektronegative Körper: Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Selen, Phosphor, Arsen, Chrom, Molybdän, Vanadin, Wolfram, Bor, Kohlenstoff, Antimon, Tellur, Tantal, Titan, Silicium, Wasserstoff.

2) Elektropositive Körper: Gold, Osmium, Iridium, Platin, Rhodium, Palladium, Quecksilber, Silber, Kupfer, Uran, Wismuth, Zinn, Blei, Kadmium, Kobalt, Nickel, Eisen, Zink, Mangan, Cerium, Thorium, Zirkonium, Aluminium, Yttrium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Lithium, Natrium und Kalium.

Bei demselben Körper ist die absolute Menge der Elektricität in den Atompolen, so wie das Verhältniss der beiden Elektricitäten zu einander bei verschiedenen Temperaturen verschieden; meistens ist der Grad der elektrischen Polarisation bei höherer Temperatur stärker, zuweilen wird sie durch Erwärmung aber auch vermindert.

Die chemische Verbindung erfolgt nur zwischen elektrisch ent-

---

[1]) Dessen Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. V, S. 46; 5. Aufl. (1843) Bd. I, S. 102; L. Gmelin's Handb. 5. Aufl. (1852) Bd. I, S. 143.

gegengesetzten Körpern, und zwar in der Weise, dass die kleinsten Theile dieser Körper sich mit denjenigen Enden zusammenlegen, in welchen die entgegengesetzten Elektricitäten frei sind; hier wird nun aber zuerst der elektronegative freie negative, der elektropositive Körper freie positive Elektricität zeigen (dies ist die Ursache der Berührungselektricität, s. d. S. 701), und diese Spannung nimmt zu, bis die Elektricitäten sich bei der Verbindungstemperatur ausgleichen, indem die negativen Atompole des einen Stoffs sich an die positiven Atompole des anderen legen; dies Aneinanderlegen erheischt eine gewisse Beweglichkeit der Atome, daher die Körper hauptsächlich nur im flüssigen Zustande aufeinander wirken. Das Vereinigen der Elektricitäten ist nun der Act der chemischen Verbindung, diese ist also nothwendig begleitet von der Ausgleichung oder der Vereinigung der beiden Elektricitäten, welche häufig unter Entwickelung von Wärme und selbst von Licht erfolgt. Jede chemische Verbindung beruht daher auf elektrischem Gegensatz der Atome, und zwei Körper verbinden sich, sobald die elektrische Spannung hinreichend stark ist, was besonders durch Temperaturerhöhung erreicht wird.

So wie bei den Elementen sind nun auch bei den kleinsten Theilchen einer chemischen Verbindung die entgegengesetzten Elektricitäten im freien Zustande, und zwar so, dass wieder eine Elektricität vorherrschend ist; so entstehen durch Vereinigung des elektronegativen Sauerstoffs mit anderen weniger elektronegativen Elementen Verbindungen, in denen auch negative Elektricität vorherrscht oder die elektronegativ sind, während der elektronegative Sauerstoff mit den positiven Metallen meist elektropositive Metalloxyde giebt. Der mit Sauerstoff verglichene elektronegative Schwefel giebt mit den Metallen bald mehr positive, bald mehr negative Schwefelmetalle.

Die Verbindung solcher negativen mit positiven Verbindungen erfolgt nun in gleicher Weise wie bei den Elementen durch Anziehung der entgegengesetzten Elektricitäten und unter Ausgleichung derselben.

Die Zersetzung einer durch elektrochemische Neutralisation erhaltenen Verbindung kann nur dadurch bewirkt werden, dass den Bestandtheilen ihre frühere elektrische Polarität wiedergegeben wird; bei der Zersetzung durch den elektrischen Strom erhält jedes Theilchen der Bestandtheile wieder die Elektricität, welche es im freien Zustande hatte, worauf es dann von dem einen Polende mit grösserer Kraft angezogen wird, als von dem kleinsten Theil des anderen Bestandtheils mit dem es bisher verbunden war; es geht daher an das Polende, welches die ungleichnamige Elektricität zuführt, und wird hier frei, oder verbindet sich mit den Theilchen des Polendes. So wird der elektrischen Zersetzung von Metalloxyden der elektronegative Sauerstoff von dem positiven Pol angezogen, und wird hier frei oder verbindet sich hier mit den Theilchen desselben je nach seiner Polarität; das Metall wird an dem negativen Pol abgeschieden.

Auch die Zersetzung durch dritte Körper lässt sich auf elektrische Polarität zurückführen; kommt Wasserstoffoxyd mit Kalium zusammen, so bildet sich Kaliumoxyd und Wasserstoff, weil die elektrische Polarität zwischen Kalium und Sauerstoff grösser ist als zwischen Wasserstoff und Sauerstoff; es findet daher hier eine vollständige Ausgleichung und also Wärmeentwickelung statt. In jeder Verbindung müssen daher zwei nähere Bestandtheile enthalten sein, ein elektronegativer und

ein elektropositiver, oder es sind zwei an und für sich elektropositive, von denen der eine aber dem andern gegenüber im gegebenen Fall elektronegativ ist; ebenso können ungleich stark elektronegative Körper mit einander verbunden sein. Diese Körper oder Bestandtheile können also Elemente oder zusammengesetzte Körper sein; im letzteren Fall enthalten sie wieder zwei elektrisch entgegengesetzte Bestandtheile. Der elektropositive Bestandtheil kann aus einer Verbindung nur durch einen stärker elektropositiven, der elektronegative Bestandtheil nur durch einen stärker elektronegativen Bestandtheil abgeschieden und ersetzt werden.

Diese von Berzelius genau ausgeführte elektrochemische Theorie giebt nun durchaus keine eigentliche Erklärung der chemischen Vorgänge, sondern nur eine Umschreibung, eine Bezeichnung der Thatsachen; aus den Vorgängen schloss man auf die elektrochemischen Eigenschaften eines Körpers und erklärte dann durch diese Eigenschaften die Vorgänge; überdies nahm man die elektrochemischen Eigenschaften der Körper willkürlich und verschieden an, je nachdem dadurch eine leichtere Erklärung gewonnen war. Die Theorie ist daher unbefriedigend und ungenügend, insofern viele bekannte chemische Erscheinungen sich nicht ohne Widersprüche erklären lassen. Selbst auch die nähere Erkenntniss der elektrischen Erscheinungen hat nicht dazu gedient die elektrische Theorie zu befestigen. Man hat freilich vielfach versucht, die sich ergebenden Widersprüche auszugleichen, den Unzulänglichkeiten durch Zusätze abzuhelfen. Dennoch hat diese Theorie jetzt, wenigstens in der ursprünglichen Form, nur bei wenigen Chemikern noch Geltung. Dagegen sind manche durch diese Theorie eingeführten Ausdrücke noch jetzt gebräuchlich, wenn auch nicht in dem ursprünglichen Sinne; so bezeichnet man den Sauerstoff, und die mit Sauerstoff Säuren bildende Körper so wie die Säuren wohl als negative Körper; Metalle, Wasserstoff und Körper, welche mit Sauerstoff Basen bilden, werden als positive Körper bezeichnet; dieser Bezeichnung liegt aber nicht mehr der Gedanke zu Grunde, dass diese Körper elektrische Spannung zeigen, und durch dieselbe chemische Actionen hervorbringen, sondern sie geben nur an, dass die ungleichnamig benannten in chemischer Beziehung sich entgegengesetzt verhalten, und daher Verwandtschaft zu einander zeigen. *Fe.*

Elektroden sind die Pole der elektrischen Ketten genannt (s. S. 733).

Elektrodynamik. So bezeichnen manche Physiker die Lehre von den Wirkungen, besonders den magnetischen des elektrischen Stroms (s. S. 725).

Elektrolyse heisst die Zerlegung chemischer Verbindungen durch den elektrischen Strom (s. S. 730).

Elektrolyt heisst ein durch Elektrolyse zerlegbarer Körper (s. S. 730).

Elektrolytisches Gesetz s. S. 738.

Elektromagnetischer Multiplicator s. S. 722.

Elektromagnetismus heisst der durch den elektrischen Strom hervogerufene Magnetismus (s. S. 720).

Elektrometer sind Vorrichtungen, die Dichtigkeit gespannter Elektricität zu messen (s. S. 681).

Elektromotor nannte Volta ein jedes System von ungleichartigen Leitern, welche in Berührung mit einander stehen, und dadurch eine fortwährende Elektricitätsquelle bilden; man kann daher jede elektrische oder galvanische Kette so bezeichnen, von der einfachen Zink-Kupferkette bis zur zusammengesetzten Säule (s. S. 704).

Elektronegativ und elektropositiv. So werden die Körper je nach ihrem verschiedenen Verhalten in der Spannungsreihe bezeichnet (s. S. 684 u. 710). Bei chemischen Verbindungen werden die bei der Elektrolyse derselben am positiven Pol abgeschiedenen als elektropositiv, die am negativen Pol auftretenden als elektronegativ bezeichnet (s. elektrochemische Theorie S. 754; Elektronegativer und elektropositiver Pol s. S. 710).

Elektro-Nitrogurete, Ammoniumlegirungen. Durch die Elektrolyse mancher Metallsalze (Zink-, Gold-, Kadmiumsalz u. a. m.) bei Gegenwart von Ammoniaksalzen scheiden sich am negativen Pol stickstoffhaltige Metalle ab (s. auch unter Stickstoffmetalle 1. Aufl. Bd. VIII, S. 295), deren Zusammensetzung nicht näher untersucht ist; Grove[1]) nimmt an, es seien Ammoniumverbindungen, er nennt sie Elektro-Nitrogurete.

Elektrophor, ein Apparat, um durch Reibung Elektricität zu erhalten (s. S. 689).

Elektroskope sind Vorrichtungen, um das Vorhandensein von Elektricität und ihre Art anzuzeigen (s. S. 681).

Elektrotypie s. unter Galvanoplastik 1. Aufl. Bd. III, S. 319.

Elektrum nennt man natürlich vorkommende Legirungen von Gold und Silber, welche wegen des zum Theil bedeutenden Silbergehaltes heller gefärbt und leichter als Gold sind. Hausmann[2]) umfasste mit diesem Namen diejenigen Vorkommnisse, deren Silbergehalt zwischen 20 und 50 Procent beträgt. Solche Golde wurden analysirt von Klaproth vom Schlangenberge in Sibirien[3]), von Boussingault[4]) von Marmato und von St. Rosa de Osos in Südamerika, von G. Rose[5]) von Veröspatak in Siebenbürgen und von Sivänowsky im Altai, von Awdejew[6]) Tetraëder und Octaëder vom Ural und von Rivot[7]) aus Peru. Die Farbe dieser silberreichen Golde ist licht messinggelb, mehr oder weniger in das Silberweisse fallend, während in den Gehaltsverhältnissen kein Unterschied stattfindet. Nach C. Rammelsberg[8]) wird das bis 20 Proc. Silber enthaltende Gold von Königswasser gut zerlegt, das silberreichere lässt sich dadurch schwer scheiden. Vor

---

[1]) Philosoph. Magaz. Vol. XIX, p. 19; Pogg. Annal. Bd. LIV, S. 101. — [2]) Dessen Handb. d. Min. Bd. II, S. 25. — [3]) Dessen Beiträge Bd. IV, S. 3. — [4]) Annal. de chim. et de phys. T. XXXIV, p. 408. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XXIII, S. 174. — [6]) Pogg. Annal. Bd. LIII, S. 153. — [7]) Annal. des min. T. III, p. 583. — [8]) Dessen Handb. d. Mineralchemie, Bd. VII.

dem Löthrohre giebt das silberhaltige Gold mit Phosphorsalz ein opalisirendes Glas, bei grösserem Silbergehalt ist es nach G. Rose gelb und undurchsichtig. *K.*

Elementaranalyse s. Analyse, organische, Bd. I, S. 835.

Elemente, chemische, Grundstoffe, Urstoffe, einfache unzerlegte oder unzerlegbare Stoffe, nennt man jetzt diejenigen Stoffe, welche die Chemiker nicht in andere, unter sich verschiedenartige Stoffe spalten können. Ob sie wirklich die letzten Bestandtheile der Körper seien, ist eine Frage, womit die exacte Wissenschaft sich nicht beschäftigt; für diese sind sie es gegenwärtig und bleiben es so lange, als eine weitere Zerlegung derselben nicht nachgewiesen ist.

In früheren Zeiten bezeichnete man mit dem Ausdruck Elemente etwas ganz Anderes; wenn den Persern das Feuer, den Aegyptern und Indiern das Wasser als der Urstoff aller Körper galt, so war dies eine mythische Auffassung oder die Annahme eines Grundprincips, einer Bedingung des Entstehens von Körpern.

Die Ansicht des Aristoteles über die Elemente verdient vor der anderer griechischer Philosophen schon deshalb hervorgehoben zu werden, weil sie lange Zeit hindurch allgemein angenommen blieb und nicht nur bei den Griechen, sondern auch bei den Römern, Arabern und im Mittelalter bei den Abendländern für richtig gehalten wurde. Aristoteles nahm vier Elemente an von besonders ausgezeichneten Eigenschaften, nämlich Feuer (trocken und warm), Erde (trocken und kalt), Wasser (feucht und kalt), Luft (feucht und warm). Es sind daher vier, paarweise einander entgegengesetzte Eigenschaften (feucht und trocken, kalt und heiss), welche als die Grundeigenschaften betrachtet werden. Zwischen vier Dingen giebt es nun sechs Combinationen zu zwei; da aber die Combination zweier entgegengesetzten Eigenschaften (wie trocken und feucht, oder heiss und kalt) einander aufheben, so bleiben vier Combinationen übrig, welche mit den vier Körpern, woraus der Erdkörper besteht, übereinstimmen. Die Verschiedenheit in den Eigenschaften der anderen Körper hängt nur von dem Verhältniss ab, in welchem diese vier Elemente zusammengetreten sind; welches Element hervorsticht, dessen Eigenschaften nimmt der Körper an.

Während die Lehre von Aristoteles noch lange herrschend blieb, hatte Geber im achten Jahrhundert Quecksilber und Schwefel als Elemente aller Metalle angenommen, worin schon einige Aehnlichkeit mit dem jetzigen Begriff von Elementen hervortritt. Basilius Valentinus fügte diesen beiden Elementen noch Salz hinzu, und sprach aus, dass diese drei Stoffe die letzten Bestandtheile aller Körper seien.

Boyle hat zuerst, in der Mitte des 17. Jahrhunderts, die Frage nach den Elementarbestandtheilen in dem Sinne aufgefasst, wie wir es jetzt thun, und hervorgehoben, dass man sich nicht um etwaige Urbestandtheile der Materie zu kümmern habe, sondern um die darstellbaren Bestandtheile, welche man nicht weiter zerlegen könne, ohne jedoch bei seinen Zeitgenossen mit seiner Ansicht durchzudringen. Die Elemente Boyle's fallen jedoch nicht immer mit den jetzt angenommenen überein; so bezeichnete er das Feuer als wägbares Element, und obgleich er die Metalle (wenigstens einige wie Antimon und Eisen)

dazu rechnete, so behauptete er doch die Möglichkeit der Metallverwandlung. Im 18. Jahrhundert wird die richtigere Erkenntniss der Elemente immer mehr gefördert, obwohl noch sehr gewöhnlich Körper als Elemente bezeichnet werden, die wir jetzt als zusammengesetzt nachweisen können (z. B. die sogenannten Metallkalke oder Metalloxyde). Gegen Ende des genannten Jahrhunderts ward die Frage, welche Stoffe Elemente und welche zusammengesetzt sind, der Hauptgegenstand des Streites zweier Parteien, der Phlogistiker und der Antiphlogistiker (an deren Spitze Lavoisier), und Lavoisier's Ansichten bestätigten sich im Verlauf der folgenden Zeiten grösstentheils. Zwar sind noch jetzt einige Chemiker hinsichtlich gewisser Elemente (z. B. Chlor, Brom, Jod s. bei Superoxyde 1. Aufl. Bd. VIII, S. 443) abweichender Ansicht von der grossen Mehrzahl, insofern sie diese als zusammengesetzt betrachten; bevor wir aber das Chlor (oder ein anderes Glied derselben Familie) in zwei verschiedenartige Stoffe zu zerlegen gelernt haben, müssen wir es doch den unzerlegten oder einfachen Stoffen zuzählen.

Die Zahl der gegenwärtig bekannten unzerlegten Stoffe beträgt 62, wenn wir nur diejenigen mitrechnen, welche mit Sicherheit als eigenthümlich nachgewiesen wurden. Ausserdem erwähnen wir noch das Norium und Dianium, von denen es noch als zweifelhaft angesehen werden muss, ob sie wirklich eigenthümliche Elemente sind. Die Namen der anderen Elemente sind:

Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Beryllium, Blei, Bor, Brom, Calcium, Cäsium, Cer, Chlor, Chrom, Didym, Eisen, Erbium, Fluor, Gold, Jod, Iridium, Kadmium, Kalium, Kobalt, Kohlenstoff, Kupfer, Lanthan, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Niobium, Osmium, Palladium, Phosphor, Platin, Quecksilber, Rhodium, Rubidium, Ruthenium, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Silber, Silicium, Stickstoff, Strontian, Tantal, Tellur, Terbium, Thorium, Titan, Uran, Vanadium, Wasserstoff, Wismuth, Wolfram, Yttrium, Zink, Zinn, Zirconium.

Die Zahl der Elemente, welche die Erde zusammensetzen, wird ohne Zweifel, selbst wenn wir nur die äussere allein bekannte Erdrinde berücksichtigen, grösser sein, denn selbst in den letzten Jahren wurden noch immer neue Elemente entdeckt. Dagegen ist es nicht wahrscheinlich, dass noch in grösserer Menge vorhandene Elemente in der Erdrinde gefunden werden können, sondern nur sparsam und selten vorkommende. Ueberhaupt ist die Zahl der Elemente, welche die Hauptmasse der Erdrinde bilden, eine verhältnissmässig kleine; es sind dies nämlich: Aluminium, Calcium, Chlor, Kalium, Kohlenstoff, Magnesium, Natrium, Sauerstoff, Schwefel, Silicium, Wasserstoff; die meisten anderen werden nur selten, oder wenn sie sehr verbreitet sind, in kleinen Mengen gefunden, manche nur in höchst unbedeutender Menge, wie Thorium, Tantal, Tellur, Ruthenium, Cäsium und Rubidium.

Man theilt die Elemente gewöhnlich in zwei Hauptclassen ein, in Metalle und Nichtmetalle oder Metalloïde, ohne dass die Chemiker jedoch bei allen ganz darin übereinstimmen, welche Elemente zu der einen oder anderen Classe gerechnet werden müssen, weil bestimmte Kennzeichen, wodurch beide Classen sich von einander unterscheiden, fehlen. Im Allgemeinen geben die Metalle mit Sauerstoff basische Oxyde, die Metalloïde dagegen Säuren oder indifferente Oxyde. Die Verbindun-

gen der Metalle unter einander (z. B. mit Quecksilber) sind metallisch glänzend, die Verbindungen der Metalloïde unter einander oder mit Quecksilber besitzen keinen Metallglanz.

Häufig findet man, dass eine Anzahl von Elementen in ihren chemischen Eigenschaften einander ähnlich sind, so dass sie gewissermaassen als Glieder einer Familie betrachtet werden können. Solche Glieder derselben Familie kommen in der Regel in der Natur zusammen vor, und die Mineralien, welche eins derselben als Hauptbestandtheil enthalten, sind meistens mit kleinen Quantitäten anderer Glieder derselben Familie vermischt. Solche Familien sind z. B.:

Sauerstoff,	Chlor,	Stickstoff,	Chrom,	Titan,	Barium,
Schwefel,	Brom,	Phosphor,	Vanadin,	Tantal,	Strontium,
Selen,	Jod,	Arsen,	Molybdän,	Niob.	Calcium,
Tellur.	Fluor.	Antimon.	Wolfram.		Magnesium.

Cer,	Eisen,	Kadmium,	Kalium,	Platin,
Lanthan,	Kobalt,	Zink.	Natrium,	Palladium,
Didym.	Nickel.		Lithium,	Rhodium,
			Cäsium,	Iridium,
			Rubidium.	Ruthenium,
				Osmium.

Von den Beziehungen, welche zwischen den Atomgewichten (oder Aequivalenten) solcher Glieder derselben Familie bestehen, ist schon früher (s. Bd. II, S. 517) das Wesentliche mitgetheilt. Auf neuerdings von Dumas [1]) hervorgehobene Beziehungen der Atomgewichte der Elemente können wir nur verweisen, da sie ebenfalls nicht zwischen den wirklich gefundenen Werthen der Atomgewichte, sondern nur für willkürlich veränderte Zahlen stattfinden. *A. S.*

Elemi [2]), Elemigummi oder Elemiharz. *Gummi seu Resina Elemi.* Von diesem Harz kommen verschiedene Sorten im Handel vor. Das gemeine oder westindische Elemi, *Elemi occidentale* soll von *Icica icicariba* Dec. (*Amyris elemifera* L.) stammen; das ostindische Elemi, *Elemi orientale*, welches selten im Handel vorkommt, soll von *Amyris ceylonica* oder *Balsamodendron ceylonicum* Kunth. erhalten werden. Nach Landerer kommt in Smyrna und Constantinopel zuweilen noch ein afrikanisches Elemi, *Elemi aegyptiacum*, s. *aethiopicum* vor, es soll aus Nubien und Egypten kommen und stammt vielleicht von *Elaeagnus hortensis*. Letzteres kommt nicht weiter nach Europa; auch das orientalische Elemi findet sich selten, gilt aber für besser als das westindische, dem es übrigens im Aeussern ähnlich ist.

Das gewöhnliche Elemi bildet mehr oder weniger durchscheinende fettglänzende Massen von gelblicher oder bräunlich gelber Farbe, es ist

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 74 u. Bd. CVIII, S. 324; Chem. Centralbl. 1859, S. 169.

[2]) Bonastre, Journ. de pharm. 1822. T. VIII, p. 388 et 571. — Baup, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXI, p. 308; Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XX, p. 321; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 91; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 315. — Rose, Pogg. Annal. Bd. XXXIII, S. 33; Bd. XLVIII, S. 61; Bd. LIII, S. 365; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXII, S. 97; Bd. XL, S. 307. — Hesse, Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 219; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 139. — Johnston, ebendas. Bd. XLIV, S. 338; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 137.

im frischen Zustande weich, wird allmälig an der Luft härter. Gerieben oder erwärmt leuchtet es im Dunkeln. Bei höherer Temperatur schmilzt es; seine Zusammensetzung entspricht, nach Schrötter, der Formel $C_{40} H_{32} O_4$. Das Elemiharz wird seltener in der Heilkunde, sondern hauptsächlich zu Firniss verwendet, besonders bei alkoholischen oder Terpentinölfirnissen, um das Reissen derselben beim Trocknen zu verhindern.

Das Elemiharz ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, es enthält namentlich ein in kaltem Weingeist leicht lösliches amorphes saures Harz und ein schwerlösliches krystallisirbares indifferentes Harz; neben diesen beiden Hauptbestandtheilen enthält es ein flüchtiges Oel in wechselnden Verhältnissen und fremde Substanzen neben Aschenbestandtheilen (etwa 2 bis 3 Proc.)

Das in kaltem Alkohol leicht lösliche amorphe und saure Harz enthält, nach Johnston, 78,7 Kohlenstoff auf 10,5 Wasserstoff, entsprechend nahezu der Formel $C_{40} H_{32} O_4$; dieser Bestandtheil beträgt etwa $^6/_{10}$ des Elemiharzes.

Aus dem in kaltem Alkohol löslichen Theil erhielt Baup auch einen indifferenten harzartigen, in dünnen sechsseitigen sehr glänzenden Prismen krystallisirenden Körper, den er Elemin nennt, er ist unlöslich in Wasser, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Thln. 88procentigem Alkohol, leichter in heissem oder in stärkerem Alkohol oder in Aether; er schmilzt bei nahe 200° C.

Wird der in kaltem Alkohol nicht lösliche Theil des Elemis mit Alkohol ausgekocht, so scheidet sich beim Erkalten oder langsamen Verdunsten ein krystallinisches Harz ab; die Zusammensetzung dieses Harzes [1]) ist sehr verschieden gefunden, und es lassen sich daher verschiedene Formeln berechnen; nach Rose und Johnston ist das Harz vielleicht $C_{40} H_{32} O$; die Zahlen von Hess [2]) lassen auch auf die Formel $C_{40} H_{32} O_2$ schliessen. Die Ergebnisse der Analyse stimmen sowohl mit dem von Laurent untersuchten Bestandtheil des Animeharzes, wie mit dem von Bonastre angegebenen Bestandtheil des Arbol-a-Brea-Harzes (siehe Bd. II, 1, S. 191), welches Dumas untersuchte; Baup nennt letzteres Amyrin und nimmt es als mit dem krystallisirbaren Harz des Elemi identisch. Nach Baup ist das Amyrin leicht löslich in Aether und in warmen absolutem Alkohol; es krystallisirt leicht beim Erkalten; es schmilzt bei 174° C. und bildet nach dem Erkalten eine durchsichtige farblose Masse.

Wird die alkoholische Lösung des krystallisirbaren Elemiharzes bei gelinder Wärme verdunstet, so enthält der Rückstand neben dem krystallinischen auch ein amorphes glasartiges Harz, das sich von dem krystallisirten mit blossem Auge oft nicht unterscheiden und das sich auch nicht wohl trennen lässt, es scheint, dass es etwas weniger Kohlenstoff, dagegen mehr Sauerstoff als das krystallisirte Harz enthält, vielleicht hat dieses sich durch Aufnahme der Elemente des Wassers verändert.

Die alkoholische Lösung des Harzes wird durch wässeriges Kali gefällt, durch Ammoniak gesteht sie gallertartig. Die Lösung des Harzes in Alkohol wird durch weingeistige Lösungen von essigsaurem Blei

[1])

	Rose	Rose	Hess	Johnston	$C_{40} H_{32} O_2$	$C_{40} H_{32} O$	$C_{40} H_{32} O_3$	$C_{80} H_{68} O_5$
Kohlenstoff	81,7	84,5	83,8	85,2	83,3	85,7	81,1	81,6
Wasserstoff	11,2	11,8	11,5	11,9	11,1	11,4	10,8	11,6

[2]) Hess hatte nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs die Formel $C_{40} H_{33} O$ berechnet.

oder salpetersaurem Silber nicht gefällt; selbst auf Zusatz von etwas Ammoniak zeigt sich nur eine leichte Trübung, aber kein Niederschlag.

Das krystallisirte Elemiharz wird bei der trockenen Destillation zersetzt und verkohlt, es destillirt zuerst ein dickflüssiges saures braunes Oel von angenehmem Geruch über; später kommt ein schwarzer unangenehm riechender Theer.

Durch Destillation mit Wasser wird aus dem Elemiharz das darin enthaltene ätherische Oel [1]) abgeschieden; das Elemiöl ist ein farbloses Camphen, $C_{20}H_{16}$, durchsichtig, riecht angenehm wie Elemi, schmeckt schwach, von 0,852 specif. Gewicht bei 24° C. (Stenhouse) oder 0,849 bei 11° C. (Deville); es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, es siedet bei 166° C. (Stenhouse), bei 174° C. (Deville); die Dampfdichte ist 4,0, sein Brechungscoëfficient ist 1,47 bei 14° C., sein Rotationsvermögen ist — 90° 30′. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff bilden sich zwei isomere Verbindungen: $C_{20}H_{16} . 2 HCl$, die eine starr, die andere flüssig, die erstere ist optisch inactiv. Gegen Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure oder beim Erhitzen verhält das Elemiöl sich wie Terpentinöl. Der Gehalt des Harzes an ätherischem Oel wechselt wahrscheinlich nach dem Alter, Bonastre fand 12,5, Stenhouse nur 3,5 Proc. Oel; gutes Harz enthält nach Deville mehr als 13 Proc. Oel.

Elemin, Elemiöl, s. unter Elemi.

Elephantenfett. Es ist, nach Filhol und Joly [2]), weiss, weich, geruchlos, bei 28° C. schmelzend, enthält 79 Thle. flüssiges und 21 Thle. festes Fett (Stearin und Palmitin); das flüssige Fett ist leicht in Aether löslich, trocknet nicht an der Luft, und wird durch Untersalpetersäure nicht fest.

Elephantenharn enthält, nach Brandes [3]), Hippursäure und Harnstoff neben Phosphaten und Carbonaten, Alkalien und Erdalkalien. — Als Elephantenharn wird das Purree bezeichnet (siehe Euxanthinsäure).

Elephantenläuse. So nennt man wegen ihrer Grösse und Form zwei verschiedenartige Früchte, welche früher in den Apotheken häufiger benutzt wurden.

Die westindischen Elephantenläuse, die Früchte von *Anacardium occidentale*, auch als *noix d'acajou* bezeichnet, sind nierenförmige, etwa einen Zoll lange Nüsse, mit öligem süssem essbarem Kern. Zwischen den Lamellen des Pericarpiums der Früchte findet sich ein dickflüssiger balsamartiger harziger Körper, der blasenziehend wirkt, und Anacardsäure, Cardol (s. d. Art. Bd. I, S. 807 und Bd. II, 2, S. 797) und Acajouharz (Bd. I, S. 68) enthält neben etwas Gerbsäure und Ammoniak.

Die ostindischen Elephantenläuse von *Semecarpus Anacardium* oder *Anacardium longifolium* sind herzförmige, glatte etwa $^3/_4$ Zoll lange Nüsse mit ölig-mildem Kern. Die zellige Schale enthält einen

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 304. — Deville, Compt. rend. T. XXII, p. 184; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 88; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 352. — [2]) Compt. rend. T. XXXV, p. 393. — [3]) Archiv d. Pharm. (1839), Bd. XVIII, S. 64.

öligen scharfen Saft, der an der Luft schwarz wird, und auf Leinwand und Baumwolle schwarze Flecke macht, die durch Chlor und Säure nicht zerstört, sondern nur etwas blasser, durch Alkalien dagegen sogleich wieder dunkler werden. Man benutzt daher in Ostindien den Saft dieser Früchte zum Zeichnen der Wäsche; nach Kindt[1]) stellt man sich eine passende Flüssigkeit dar, wenn man die Samen zerschneidet, den öligen Kern entfernt, den dickflüssigen schwarzen Saft mit etwas Aether und absolutem Alkohol mischt, und die Flüssigkeit an der Luft bis zur passenden Consistenz eintrocknen lässt. Die Schriftzüge werden dann mit Kalkwasser oder einem andern Alkali befeuchtet, um sie tief schwarz zu erhalten. *Fe.*

Elfenbein. Als solches dienten ursprünglich nur die Stosszähne der Elephanten, doch werden auch besonders dichte Knochen überhaupt unter diesem Namen verarbeitet, so die Walrosszähne, die Narwalzähne, die Knochen der Elephanten und selbst andere Thierknochen, die sich durch ihre Structur aber leicht vom eigentlichen Elfenbein unterscheiden. Die Elephantenzähne sind 7 bis 8, selten 10 Fuss lang, 100 selten bis 170 Pfd. schwer. Die ostindischen Zähne sind meistens kleiner als die afrikanischen, aber sollen nicht so leicht gelb werden. Die Elephantenzähne sind nicht durch die ganze Masse gleich hart, sie sind nicht ganz so hart wie die Narwalzähne, am härtesten sind die Walrosszähne, die ein steinartiges Email haben, das am Stahl Funken giebt. Das Elfenbein ist weiss bis gelblichweiss, dicht, elastisch, in dünnen Stücken durchscheinend, auf geschliffenen Flächen eigenthümlich zartstreifige oder gestrickt-faserige Zeichnungen zeigend, hierdurch wie durch die Dichte und Durchscheinenheit von Knochen sich unterscheidend; es besteht übrigens wie diese aus Knorpel (etwa $^1/_4$) und Knochenerde (etwa $^3/_4$); es verhält sich daher wie diese, Säuren entziehen ihm die Knochenerde, Knorpel zurücklassend; durch Kochen mit Wasser wird letzteres in Leim verwandelt. Elfenbein wird zu Billardbällen, Kunstschnitzereien u. dergl., das Walrosselfenbein, weil es weniger leicht gelb wird, zu Tasten an den Clavieren, künstlichen Zähnen u. s. w. verarbeitet. Das gewöhnliche Elfenbein wird bald gelb, das echte Elfenbein lässt sich im feuchten Zustande am Sonnenlicht leicht bleichen, besonders bei Gegenwart von etwas schwefliger Säure; die gewöhnlichen Knochen bleichen sich weniger leicht, man kann sie aber bleichen entweder mit gasförmiger oder besser mit wässeriger schwefliger Säure im Sonnenlicht, oder durch Einlegen in eine Lösung von 1 Thl. Chlorkalk in 4 Thln. Wasser, worauf man im Luftzuge trocknet (Angerstein).

Das Elfenbein lässt sich wie Knochen färben, durch Eisenlösung und Blauholz schwarz, mit Cochenilleabkochung roth, mit Indigolösung blau, mit Zinnlösung und Gelbholzabsud oder Bleizucker und chromsaurem Kali gelb u. s. w. Zum Aetzen von Zeichnungen auf Elfenbein (z. B. Thermometerskalen, Maassstäbe) bringt man auf die mit Wachs-Aetzgrund (s. d. Bd. I, S. 331) versehenen Gegenstände Silberlösung oder concentrirte Schwefelsäure um schwarze, und Goldlösungen um purpurrothe Zeichnungen zu erhalten; oder man schreibt oder zeichnet unmittelbar mit diesen Metalllösungen.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 393.

Zuweilen kommen im Handel Gegenstände von Elfenbein vor, die halbdurchsichtig, und nach dem Einlegen in warmes Wasser weich und etwas biegsam wie etwa starkes Leder sind; man hat solche chirurgische Instrumente, Milchsauger für Kinder u. dergl. Man stellt diese Gegenstände aus gewöhnlichem Elfenbein durch Einlegen in kalte verdünnte Säure dar, verdünnte Salzsäure, nach Elsner[1]) besser verdünnte Phosphorsäure von 1,13 specif. Gewicht; sobald die Masse durchsichtig geworden ist, wird mit Wasser abgespült und abgetrocknet. *Fe.*

Elfenbein, gebranntes. Verkohltes Elfenbein, Elfenbeinschwarz; da das Elfenbein aber wesentlich dieselben Bestandtheile enthält, wie Knochen, so wird jetzt Elfenbein nicht mehr gebrannt, sondern nur Knochen, man bezeichnet daher Beinschwarz als schwarzes gebranntes Elfenbein, Knochenasche als weisses gebranntes Elfenbein. *Fe.*

Elfenbein, künstliches. Der Werth des Elfenbeins an und für sich, und das eigenthümliche für manche Zwecke so vortheilhafte Ansehen, so wie auf der anderen Seite sein hoher Preis haben vielfach zu Verarbeitung von gewöhnlichen Knochen geführt, die sich aber leicht durch ihre geringere Dichtigkeit und poröse Structur unterscheiden lassen. Wir können diese nicht als künstliches Elfenbein bezeichnen, sondern verstehen darunter Mischungen, denen man das Ansehen von Elfenbein zu geben sucht.

Zuweilen wird durchscheinender Gyps als künstlicher Elfenbein bezeichnet; das Wesentliche hierbei ist, Gypsabgüsse schwach glänzend und etwas durchscheinend und dadurch elfenbeinähnlich zu machen; man trocknet zu dem Ende die Abgüsse, welche aus gut gebranntem Gyps mit möglichst wenig Wasser gemacht und möglichst gleichförmig sind, bei 90° bis 100° C., nach Cheverton (der sein Fabricat *Protean stone* nennt) bei 120° bis 175° C.; man taucht sie dann einige Minuten in geschmolzenes Stearin oder Paraffin, und darauf einen Augenblick in Wasser von 40° bis 65° C. [2]). Ein sehr kleiner Zusatz nöthigenfalls von einer gelben Farbe zum Gyps macht die Masse dem Elfenbein noch ähnlicher.

Man hat für manche technische Zwecke aus Leim oder Gelatin mit Zusatz von Alaun und den passenden Farben eine dem Elfenbein sehr ähnliche Masse gemacht. Munk[3]) kocht gereinigte Knochen von Schafen oder Ziegen mit Lederabfällen zu einer flüssigen Gallerte, setzt derselben $^1/_{40}$ Alaun zu, lässt damit kochen, wobei sich die Masse klärt, worauf die nöthigen Farben zugesetzt und die Masse dann in Formen gegossen wird; die erkaltete Masse wird dann noch 10 bis 12 Stunden in Alaunwasser zum Erhärten gelegt.

Oder man lässt Leimfolien in gelöster schwefelsaurer oder essigsaurer Thonerde liegen, bis sie hinreichend hart geworden sind, worauf sie zugerichtet und polirt werden.

Mayall[4]) nimmt gleiche Theile Knochen- oder Elfenbeinpulver

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCII, S. 79; Bd. CX, S. 37. — [2]) Cheverton, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 213. — Angerstein, Ebend. Bd. CXXXVII, S. 155; Hannov. Gewerb.-Mitth. 1855, Heft 3. — [3]) Württemb. Gewerbl. 1853, S. 144; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 240. — [4]) Technolog. Avril 1857, p. 356; Polyt. Centralbl. 1857, S. 765.

(Knochenerde?) und Eiweiss oder Leim, oder 2 Thle. künstlichen schwefelsauren Baryt und 1 Thl. Eiweiss, man macht nun daraus einen Teig, welchen man dann durch Auswalzen oder Pressen in dünne Blätter formt. Die Blätter sollen namentlich zur Darstellung von Photographien benutzt werden. *Fe.*

Elfenbein, vegetabilisches; Elfenbeinnuss, Taguanuss, ist die weisse mit einer braunen Oberhaut überzogene Nuss von *Phytelephas macrocarpa* L., einem südamerikanischen, an den Ufern des Magdalenenflusses in Columbien vorkommenden Baume. Wegen der Härte und Farbe werden diese Nüsse statt Elfenbein zu Drechslerarbeiten verarbeitet, sehen diesem ähnlich und haben daher den Namen vegetabilisches Elfenbein. Nach A. Connell[1]) haben sie ein specif. Gewicht von 1,37, enthalten 81 Holzfaser, 10 Wasser, dann Gummi, Eiweiss, Oel, Asche. Nach Payen hinterlässt das mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Aether, Alkohol, Ammoniak, Essigsäure und Wasser, behandelte Perisperm der Früchte reine Cellulose. Nach v. Baumhauer[2]) enthalten die Früchte aber auch einen Stoff, der eine von der Cellulose etwas verschiedene Zusammensetzung hat.

Elfenbeingelb, *jaune d'ivoire*, eine von Robert in Sevres erfundene gelbe Porcellanfarbe aus 19,2 Kieselsäure, 57,0 Bleioxyd, 3,1 Natron, 0,4 Kali, 7,1 Borsäure, 6,1 Eisenoxyd, 3,0 Zinkoxyd und 3,4 Antimonsäure bestehend. Salvétat[3]) stellt das Gelb dar aus 84 Fluss (aus 6 Thln. Minium, 1 Thl. geschmolzenem Borax und 2 Thln. Sand dargestellt), 4 Thln. kohlensaurem Zink, 8 Thln. Eisenoxydhydrat und 4 Thln. saurem antimonsauren Kali. *Fe.*

Elhuyarit wurde der Allophan von Friesdorf unweit Bonn genannt.

Eliasit, Uranoxydhydrat mit vielen fremdartigen Bestandtheilen gemengt (nach Ragsky[4]), und von W. Haidinger als eigene Mineralspecies betrachtet, ein amorphes Mineral mit muschligem bis unebenem Bruche, welches in plattenförmigen Trümern auf der Eliasgrube bei Joachimsthal in Böhmen vorkommt. Es ist dunkelröthlich braun, an den Kanten durchscheinend, wachsglänzend, spröde, hat die Härte = 3,5 und das specif. Gewicht = 4,129. Nahe verwandt scheint das von Hermann[5]) als Pittinit beschriebene Mineral von demselben Fundorte sowie das Gummierz Breithaupt's. A. Reuss[6]) hat sich für die Identität dieser Minerale ausgesprochen, welche er für Umwandlungsproducte des Uranin und den Eliasit für ein unreines Gummierz hält. *K.*

Elixir. Mit diesem Namen bezeichneten die Alchymisten einestheils gewisse geheimnissvoll zubereitete Mischungen, durch welche sie unedle Metalle in edle verwandeln zu können vorgaben (grosses und kleines Elixir, Stein der Weisen, s. unter Alchemie Bd. I, S. 410), andererseits wurde eine ganze Reihe flüssiger Arzneimittel so genannt, denen man Wunderkräfte zur Erhaltung der Gesundheit und des Lebens beimass.

---

[1]) Lond. Edinb. Phil. Magaz. Fevr. 1844. — [2]) Scheik. Onderz. T. II, S. 62; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 356. — [3]) Annal. de chim et de phys. [3.] T. XV, p. 120. — [4]) Kenngott, Uebers. 1852, S. 81. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 322. — [6]) v. Leonh. Jahrb. f. Min. 1860, S. 581.

Die Zahl der Elixire ist heutigen Tages ziemlich beschränkt. Vielleicht kommt das Wort von *elixare*, ausziehen, auslaugen her, womit im Allgemeinen die Darstellungsweise dieser Arzneimittel angedeutet ist, denn als Elixire wurden flüssige Arzneimittel bezeichnet, welche man durch Ausziehen verschiedener namentlich vegetabilischer Substanzen meistens mit Wein oder Weingeist bereitete, öfters mit Zusatz von Extracten, Salzen, ätherischen Oelen, Säuren etc. Sie unterscheiden sich demnach kaum von den sogenannten zusammengesetzten Tincturen (*Tincturae compositae*), nur dass sie nicht wie diese klar, sondern meistens trübe sind. In der That werden jetzt viele Elixire zu den Tincturen gerechnet, z. B. das *Elixir vitrioli Mynsichti*, welches in bedeutend vereinfachter Gestalt die *Tinctura aromatica acida* darstellt. Eine Mischung von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure, welche früher *Elixirium acidum* (*Halleri* oder *Dippelii*) hiess, führt jetzt den richtigeren Namen *Mixtura sulphurico-acida*. *Wp.*

Elixivatio, Auslaugen, nannte man vorzugsweise in dem Fall das Auswaschen (z. B. von Asche u. dergl.), wenn der Rückstand werthlos ist und die löslichen Bestandtheile allein zur Benutzung kommen (s. Auslaugen Bd. II, 1, S. 582).

Ellagit nannte Nordenskiöld[1]) ein auf Aland in Finnland vorkommendes Mineral, welches, nach Igelström[2]), 47,73 Kieselsäure, 25,20 Thonerde, 6,57 Eisenoxyd, 8,72 Kalk und 12,81 Wasser enthält. Es bildet krystallinische Massen mit zwei fast rechtwinkligen Blätterdurchgängen, ist gelb, braun bis gelbroth, perlmutterartig glänzend auf den Spaltungsflächen, sonst matt, undurchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend, giebt vor dem Löthrohre Wasser und schmilzt zu einer emailweissen Perle. Wenn man, nach Rammelsberg, in dem Mineral Eisenoxydul annimmt, so ergiebt sich die Formel des Skolezit, und es wäre möglich, dass das ursprüngliche Mineral Oxydul enthalten habe, das in Folge der Zersetzung jetzt Oxyd enthält. *K.*

Ellagsäure, Bezoarsäure, *Acide ellagique.* Eine schwache organische Säure. Formel: $C_{28}H_6O_{16} = 2HO . C_{14}H_4O_{14}$. Krystallisirt $= C_{28}H_6O_{16} + 4HO$. Chevreul[3]) hatte (1815) zuerst die Bildung der Ellagsäure aus Galläpfeln bemerkt; Braconnot[4]), Pelouze[5]) untersuchten sie näher. Taylor[6]) vermuthete, dass die in den orientalischen Bezoaren enthaltene Säure Ellagsäure sei; Lipowitz[7]) hielt sie für verschieden davon und nannte sie Bezorsäure; endlich zeigten Wöhler und Merklein[8]), dass die Bezoarsäure identisch mit Ellagsäure sei; sie stellten zuerst auch die Formel der Säure fest, welche Formel später von Göbel u. A. bestätigt ward.

Die Ellagsäure bildet sich neben Gallussäure, wenn man eine Galläpfelinfusion der Luft aussetzt, und bleibt beim Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Wasser zurück. Guibourt fand sie in den mit wässerigem Aether ausgezogenen Galläpfeln. Endlich findet sie sich in den Bezoaren. Aus den Galläpfeln stellt man die Ellagsäure nach

---

[1]) v. Leonh. Jahrb. f. Min. 1858, S. 313. — [2]) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchem. S. 860. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. IX, p. 329. — [4]) Ibid. p. 187. — [5]) Ibid. T. LIV, p. 367. — [6]) Lond. and Edinb. Phil. Magaz. 1844. Mai. p. 354. — [7]) Simon's Beiträge zur physiol. u. pathol. Chemie Bd. I, S. 464. — [8]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 129.

Braconnot dar, wenn man zerstossene mit etwas Wasser versetzte Galläpfel an einem warmen Orte gähren lässt; nach beendigter Gährung presst man die Flüssigkeit ab und bringt dann den mit kochendem Wasser angerührten Rückstand auf ein leinenes Seihtuch; aus der trüben Flüssigkeit setzt sich in der Kälte unreine Ellagsäure als ein feines gelblich weisses Pulver ab; nach dem Abwaschen mit kaltem und heissem Wasser löst man die unreine Säure in verdünnter Kalilauge, und fällt das Filtrat mit Salzsäure, wo sich reine Ellagsäure abscheidet. Um diese Säure aus den aus Ellagsäure bestehenden orientalischen Bezoaren (s. d. Art. Bd. II, 1, S. 1031) darzustellen, befreit man die Steine von den Kernen, zerreibt sie zu Pulver und übergiesst sie in einem verschliessbaren Gefäss mit mässig concentrirter Kalilauge. Man schüttelt das Gefäss, bis alles sich gelöst hat. Es ist wesentlich, die richtige Menge Kali zu nehmen, so dass sich weder unlösliches Kalisalz absetzt, noch zu viel freies Kali in Ueberschuss bleibt; man muss ferner das Gefäss vollständig mit der Lauge füllen und darf die Flüssigkeit nicht erwärmen und auch nicht zu lange stehen lassen, weil die Säure sonst unter Einwirkung von Luft und Base rasch zerstört wird. Sobald die Lösung vollständig ist und sich danach abgesetzt hat, zieht man sie mittelst eines mit Wasser gefüllten Hebers ab, lässt sie in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäss fliessen und sättigt sogleich die ganze Lauge mit Kohlensäure. Es fällt dann neutrales ellagsaures Kali zuerst als weisses Pulver nieder; der später sich bildende Niederschlag ist durch Einwirkung der Luft grünlich grau. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser abgewaschen und zwischen Papier ausgepresst. Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Kalisalz abgesetzt, giebt mit Salzsäure gesättigt einen braunen Niederschlag von unreiner Ellagsäure, welche in der eben angegebenen Weise wie die rohe Ellagsäure in reines ellagsaures Kali übergeführt wird. Dieses Salz wird in ausgekochtem fast siedendem Wasser gelöst, worauf es sich beim Erkalten sehr langsam, erst nach mehreren Tagen, abscheidet. Bleibt beim Lösen schwerlösliches gelbes oder blaugrünes wasserfreies Salz zurück, so wird es durch Zusatz von mehr warmem Wasser gelöst. Das krystallisirte Kalisalz wird mit kaltem luftfreien Wasser abgewaschen, zwischen Papier abgepresst, in heissem luftfreien Wasser gelöst, worauf die Lösung langsam unter Umrühren in verdünnte etwas überschüssige Salzsäure gegossen wird; der Niederschlag wird abfiltrirt und nach dem Auswaschen getrocknet.

Die reine Ellagsäure ist ein blassgelbes leichtes Pulver, welches unter dem Mikroskop aus glänzenden durchsichtigen Prismen besteht, es ist geruch- und geschmacklos, von 1,66 specif. Gewicht bei 18°C. Die Säure löst sich kaum in Wasser, ist in Alkohol etwas löslich, die gelbliche Lösung reagirt schwach sauer; in Aether ist sie nicht löslich. Die Krystalle verlieren bei 100° bis 120°C. 4 Aeq. (10,6 Proc.) Wasser; die so getrocknete Säure zieht dieses Wasser aus der Luft wieder an; war sie auf 200°C. erhitzt, so ist sie nicht mehr hygroskopisch. In höherer Temperatur verkohlt sie grösstentheils ohne zu schmelzen, ein kleiner Theil der Säure findet sich unzersetzt in kleinen schwefelgelben Krystallen auf der Kohle; in einem Strome Kohlensäure bildet sich ein wenig mehr von diesen Krystallen, aber die grössere Masse der Säure verkohlt auch hier. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird die Ellagsäure citronengelb, beim Erwärmen löst sie sich mit gelber Farbe; Zusatz von Wasser scheidet unveränderte Ellagsäure ab;

lässt man die Lösung in Schwefelsäure an feuchter Luft stehen, so zieht sie Wasser an, worauf die Ellagsäure sich in langen feinen fast farblosen Prismen ausscheidet.

Salpetersäure löst die Ellagsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Zersetzung mit gelber Farbe; beim Erwärmen wird sie in Oxalsäure übergeführt.

Jodsäure verwandelt die Ellagsäure unter lebhafter Kohlensäureentwickelung und Abscheidung von Jod in eine eigenthümliche Säure.

Eine wässerige neutrale Lösung von Eisenchlorid wird durch Ellagsäure zuerst grünlich, zuletzt blauschwarz und undurchsichtig wie Dinte, die Lösung enthält dann Eisenoxyduloxydsalze.

Mit schwefliger Säure gemengt, wird die Flüssigkeit allmälig gallertartig, besonders beim Erwärmen wird sie wieder flüssig und farblos, worauf Ellagsäure auskrystallisirt.

Mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung erwärmt, verwandelt die Ellagsäure sich in eine aufgequollene dunkelblaue Masse, welche nach dem Trocknen schwarz und unlöslich in Wasser ist; Salzsäure entzieht ihr Eisenchlorid und Eisenchlorür, Ellagsäure zurücklassend.

Kali löst die Ellagsäure mit intensiv safrangelber Farbe, aus welcher Lösung Mineralsäuren die Ellagsäure wieder abscheiden [1]). Bei Zutritt von Luft wird die kalische Lösung schnell tiefrothgelb, oft fast blutroth; nach einiger Zeit wird sie wieder heller, und bei einer bestimmten Concentration scheiden sich auf der Oberfläche schwarze im durchfallenden Lichte dunkelblaue Krystalle von glaukomelansaurem Kali (s. d. Bd. III, S. 621) aus. Meist zersetzt sich diese Säure sogleich weiter, die Lösung wird braun und enthält dann Kohlensäure, Oxalsäure und eine andere noch nicht näher untersuchte amorphe zerfliessliche Säure, die mit Bleioxyd ein braunes unlösliches Salz giebt.

Fe.

Ellagsaure Salze. Die Ellagsäure ist eine schwache Säure, sie bildet mit einfach-kohlensaurem Kali ellagsaures und doppelt-kohlensaures Salz, treibt aber die Kohlensäure nicht aus. Die Zusammensetzung der ellagsauren Salze ist wenig bestimmt; die neutralen Salze sind vielleicht $2RO.C_{28}H_4O_{14}$; es bilden sich leicht basische Salze, selbst bei den Alkalien.

Ellagsaures Ammoniumoxyd, $2NH_4O.C_{28}H_4O_{14}$ (?), scheint beim Behandeln der leicht entwässerten Säure mit Ammoniakgas zu entstehen. Wasserfreie Ellagsäure absorbirt trockenes Ammoniakgas unter starker Wärmeentwickelung; das grünlich gelbe Pulver scheint ein Salz $4NH_4O . 3C_{28}H_4O_{14}$ zu sein.

Beim Uebergiessen von Ellagsäure mit wässerigem Ammoniak nimmt sie die Base auf, ohne sich zu lösen, und beim Vermischen der Lösungen von ellagsaurem Kali und Salmiak scheidet sich ellagsaures Ammoniak als ein hellolivengrüner Niederschlag ab.

Ellagsaurer Baryt, $3BaO . C_{28}H_4O_{14}$, bildet sich beim Uebergiessen der Säure mit Barytwasser und bleibt als tief citronengelbes Pulver zurück, welches selbst in heissem Wasser unlöslich ist, an der Luft dunkelgrün wird und zugleich Kohlensäure aufnimmt.

Ellagsaures Bleioxyd, basisches, $4PbO . C_{28}H_4O_{14}$, wird

---

[1]) Pelouze erhielt ein Mal beim Fällen dieser Lösung Gallussäure unter Umständen, die sich nicht ermitteln liessen.

durch Mischen der alkoholischen Lösungen von Bezoarsäure und essigsaurem Blei als gelber amorpher nach dem Trocknen dunkelolivengrüner Niederschlag erhalten.

Ellagsaures Eisenoxyduloxyd ist in der schwarzblauen undurchsichtigen Flüssigkeit oder der tiefblauen aufgequollenen Masse enthalten, welche beim Vermischen von wässerigem oder alkoholischem Eisenchlorid mit Ellagsäure entsteht (s. o. S. 768).

Ellagsaures Kali, basisches, $3 KO . C_{28} H_4 O_{14}$, bildet sich beim Uebergiessen von Ellagsäure oder dessen neutralem Kalisalz mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat; es bleibt hier als citronengelbes Pulver zurück, welches mit Alkohol abgewaschen, zwischen Papier abgepresst und dann im Vacuum getrocknet wird. Das Salz besteht aus gelben mikroskopischen Prismen, es ist unlöslich in Alkohol, löst sich in Wasser leicht mit tiefgelber Farbe. Das Salz wird an der Luft bald schwarzgrün und enthält dann hauptsächlich ellagsaures und kohlensaures Kali. Die Lösung zersetzt sich durch Aufnahme von Sauerstoff schnell weiter, Oxalsäure, Glaukomelansäure u. s. w. bildend (s. S. 768).

Neutrales Kalisalz, $2 KO . C_{28} H_4 O_{14}$ (?), bildet sich beim Fällen der Lösung des basischen Salzes mit Kohlensäure, wie bei der Darstellung von Ellagsäure (oben S. 767) beschrieben ist. Das Salz ist blassgelb, meistens durch Einwirkung der Luft grünlichgrau oder grünlichgelb gefärbt; getrocknet bildet es eine sehr leichte lockere papierähnliche Masse, welche unter dem Mikroskop als eine Verwebung von langen durchsichtigen oft fächerförmig vereinigten Prismen erscheint. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem Wasser, beim Erkalten der grünlichen Lösung scheidet es sich sehr langsam in krystallinischen Flocken ab. Das lufttrockene Salz enthält Krystallwasser, das aber schon beim Kochen des Salzes mit einer gesättigten Salzlösung fortgeht, wobei dann wasserfreies dunkler gefärbtes gelbes Kalisalz zurückbleibt.

Ellagsaurer Kalk wird wie das Barytsalz dargestellt und verhält sich diesem ähnlich.

Ellagsaures Natron, $2 NaO . C_{28} H_4 O_{14}$, wird aus der Lösung von Ellagsäure in Natronlauge durch Kohlensäure als ein hochgelbes krystallinisches Pulver gefällt; es ist noch weniger löslich als das Kalisalz.

Ein basisches Salz (wahrscheinlich $3 NaO . C_{28} H_4 O_{14}$) scheidet sich ab beim Erkalten einer Lösung von Ellagsäure in siedender Natronlauge bei Abschluss der Luft als eine voluminöse citrongelbe Masse von concentrisch feinstrahligen Warzen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und lässt sich umkrystallisiren. Das Salz wird durch Einwirkung der Luft leicht zersetzt, schon das feste Salz wird an der Luft schwarzgrün; das gelöste Salz wird noch leichter zerstört. *Fe.*

Elodea canadensis. Eine seit Kurzem in Grossbritannien und Holland sich rasch verbreitende Wasserpflanze, gab bei 100° C. getrocknet 18,6 Proc. Asche [1]); darin: 17,0 Proc. Kali, 5,5 Natron, 31,5 Kalk, 4,2 Magnesia, 9,6 Eisenoxyd, 8,4 Phosphorsäure, 4,6 Schwefelsäure, 8,6 Kieselsäure, 6,1 Kohlensäure, 4,8 Chlornatrium.

---

[1]) Bisdom, Chem. Centralbl. 1861, S. 175.

Elsner's Grün[1]. Eine arsenikfreie grüne Farbe wird, nach Elsner, dargestellt, indem eine Mischung von mit Leim geklärter Gelbholzabkochung und Kupfervitriollösung mit Zusatz von etwas Zinnsalz durch Natronlauge gefällt wird; der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Durch Zusatz von mehr oder weniger Gelbholzabsud wird die Farbe mehr gelblich- oder bläulichgrün.

Elsternfedern. So wie die Asche der Vogelfedern überhaupt, ist auch jene der Elsternfedern reich an Kieselerde. In der Asche der schwarzen Schwungfedern einer jungen Elster fand v. Gorup-Besanez 32,1 Proc. Kieselerde, in jener eines anderen alten Thieres 40 Proc. Die Federn des jungen Thieres gaben bei 110° C. getrocknet 2,30 Proc. Asche mit 0,74 Proc. Kieselerde, die des alten 3,78 Proc. Asche mit 1,51 Proc. Kieselerde. *G.-B.*

Elutriatio syn. Schlämmen, s. Bd. VII, S. 339.

Email oder **Schmelz** nennt man glasartige Ueberzüge auf Metallen, um dieselben entweder gegen Oxydation zu schützen oder sie zu verzieren. Meistens sind diese Ueberzüge undurchsichtig, bisweilen glasähnlich durchsichtig, bald weiss, bald gefärbt durch verschiedene Metalloxyde, wie die Gläser. Soll das Email farblos oder weiss sein, so müssen die angewandten Materialien möglichst eisenfrei sein; ein kleiner Eisengehalt lässt sich durch Braunsteinzusatz wie bei dem Glase verdecken. Als Mittel, um das Email undurchsichtig zu machen, dient gewöhnlich Zinnoxyd, um ihm die erforderliche Leichtflüssigkeit zu geben Bleioxyd. Für Geschirre, welche mit Speisen in Berührung kommen, vermeidet man in neuerer Zeit den Gehalt an beiden Metalloxyden und bewirkt die Schmelzbarkeit durch Borax, der auch in dem Zinn-Bleiemail häufig noch nachhelfen muss. Die Basis des Emails pflegt eine Fritte aus Kieselerde mit Kali und Natron zu bilden. Diese erhitzt man gemengt in einem Tiegel, bis sie zu sintern beginnen, dann pulvert man dieselben, vermischt sie mit Zinn- und Bleioxyd und erhitzt wieder bis zum Sintern, pulvert, schlämmt und schmilzt die Glasmasse. Hierauf wird dieselbe fein gepulvert und geschlämmt und nass auf die zu emaillirenden Gegenstände aufgetragen. Früher pflegte man metallisches Zinn und Blei in den passenden Verhältnissen (1 Thl. Zinn auf 1 bis 6 Thle. Blei, um so mehr von letzterem je schmelzbarer das Email sein soll) zusammenzuschmelzen und bei hinlänglichem Luftzutritt unter fortwährendem Abziehen der sich bildenden Oxyde zu oxydiren, die so gewonnenen sehr innig gemengten Oxyde zu schlämmen. Jetzt mischt man gewöhnlich die Oxyde wie sie der Handel liefert. Bei dem durchsichtigen wie dem undurchsichtigen Email rühren die Farben von denselben Metalloxyden her, und sind dieselben wie in den gefärbten Gläsern (s. Art. Glas).

Folgendes sind Beispiele von undurchsichtigen Emailsätzen: 1) 4 Thle. Zinn, 10 Thle. Blei zusammen oxydirt, 11 Thle. Quarz, 1 Thl. Potasche, 1 Thl. verwittertes kohlensaures Natron. 2) 1 Thl. Zinnoxyd, 4 Thle. Bleioxyd, 4 Thle. Quarz, 1 Thl. Kochsalz.

Einen durchsichtigen Emailsatz erhält man durch Zusammenschmelzen von 5 Thln. Quarz, 4 Thln. Mennige, 1 Thl. Potasche, 1 Thl. verwit-

---

[1]) Elsner's chem. Mittheil. 1859 u. 1860; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLX, S. 238.

terter Soda (Emaillirsoda) und $^3/_{1000}$ des Gemisches an Braunstein und $^1/_{1000}$ an weissem Arsen. Um den Fluss leichter flüssig zu machen, setzt man demselben $^1/_6$ bis $^1/_{10}$ seines Gewichtes calcinirten Borax zu; für blaues Email Kobaltoxydul etwa $^1/_{12}$ bis $^1/_9$, für purpurrothes 1 Proc. Goldpurpur und etwas Braunstein; Grün liefert $^1/_5$ Thl. Eisenoxyd, 1 Thl. Kupferoxyd mit 32 Thln. Emailfritte; Violett wird leicht durch vorsichtigen Zusatz von Braunstein erhalten; Schwarz durch Braunstein mit Eisenoxyd und sehr wenig Kobaltoxydul. Das schönste Gelb stellt man dar entweder aus Uran oder indem man eine Schicht weisses Email aufträgt und schmilzt; dann bedeckt man diese mit einem Gemenge eines Silbersalzes von Chlorsilber oder kohlensaurem oder phosphorsaurem Silberoxyd mit viel Kaolin oder schwer schmelzbarem Thon und erhitzt mässig; dadurch färbt sich das Email schön gelb und der Ueberschuss des Silbers nebst dem Thon wird abgeputzt. *V.*

Email der Zähne s. unter Zahn.

Emailfarben[1]). Schmelzfarben sind gefärbte Gläser, welche gepulvert dazu dienen, um Glas, Porcellan, glasirtes Steingut oder auch emaillirte Metallplatten zu bemalen. Sie werden dadurch befestigt, dass man sie einer Hitze aussetzt, bei der die mit Fluss versetzten Farbekörper schmelzen. Die erforderlichen Flüsse werden aus Kieselerde, Bleioxyd, Borax, Wismuthoxyd, Salpeter zusammengesetzt, in verschiedenen Verhältnissen, je nachdem sie leichter oder schwerer schmelzen müssen. Es ist klar, dass die verschiedenen Farben, welche gleichzeitig eingebrannt werden sollen, bei gleicher Temperatur schmelzen müssen. Dazu müssen aber gleiche Mengen von verschiedenen färbenden Metalloxyden mit verschiedenen Mengen leichter oder schwerer schmelzenden Fluss gemengt sein, weil die zugemischten Metalloxyde die Schmelzbarkeit der Flüsse verschieden beeinträchtigen. Die Farben pflegen durch dieselben Metalloxyde, welche man zur Darstellung gefärbten Glases (s. Bd. III, S. 576) anwendet, hervorgebracht zu werden. Das Auftragen geschieht mit dem Pinsel, indem man die sehr feingeriebenen Emailfarbenpulver mit Spicköl anreibt. *V.*

Emailliren[2]) nennt man die zweckmässige Vertheilung und Schmelzung der Emailgläser auf den metallischen Flächen. Das Email wird stets im fein geschlämmten Zustand nass auf die zu emaillirende

---

[1]) Prechtel, techn. Encyclop. Bd. V, S. 277. Stuttgart 1834. — Gentele, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 442; Bd. CXXXV, S. 205; Bd. CXXXVII, S. 273. — Brianchon, Dingler's polyt. Journ. Bd. CL, S. 216. — Salvétat, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXII, S. 45; Bd. CLI, S. 391; Pharm. Centralbl. 1850, S. 56. — Ador, zinkhaltige Emailfarben, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVII. S. 447. — Bontemps, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXIV. S. 394. — Bohlen, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXIII, S. 113. — Giscke, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIV, S. 355. — Brogniart. A., Traité des arts céram., Paris 1843, deutsch Berlin 1846. — Ebelmen et Salvétat, Recherches sur la compos. Paris 1856. — Salvétat, Leçons de céramique. Paris 1858. — Wächter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 115 u. Bd. LXX, S. 57.

[2]) Clarke, Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXIX, S. 3; Kenrik, Bd. CIII, S. 369. — Walton, Bd. CVI, S. 362. — Karmarsch u. Heeren Wörterb. d. Gewerbskunde Bd. I, S. 719, Prag 1854; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 256. — Pleischl, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 237. — Paris, Bd. CXIII, S. 391; Bd. CXVI, S. 360; Bd. CXXXVIII, S. 416; Bd. CLI, S. 317; Bd. CXXXVI, S. 74; Bd. CX, S. 416; Bd. XCIX, S. 235; Wagner's Jahresber. 1855, S. 12, u. 1856, S. 102.

Metallfläche aufgetragen, und dann getrocknet, worauf zuletzt die Gegenstände einer Hitze ausgesetzt werden, bei der es schmilzt, so dass es sich fest an die Unterlage legt, aber nicht zu dünnflüssig wird. Als Kennzeichen einer guten Emaillirung kann man betrachten, dass sie eine ganz ebene glatte nicht rauhe und runzliche Oberfläche zeigt, dass man keine Haarrisse wahrnimmt, dass die Vertheilung auf allen Stellen der Metallflächen eine möglichst gleichmässige sei und dass sie eine gleichmässige reine Färbung habe.

Eine der wichtigsten Anwendungen des Emaillirens ist das Ueberziehen eiserner Kochgeschirre mit weissem Email. Bei dem häufigen Temperaturwechsel, welchem solche Gefässe ausgesetzt sind, bereitet die verschiedene Ausdehnung des Eisens und des Emails grosse Schwierigkeiten; die Ausdehnung des Eisens beträgt zwischen 0° und 100° C. ungefähr 0,001 seiner Länge, die des gewöhnlichen Glases etwa 0,0008; bleihaltiges Glas dehnt sich noch etwas stärker aus, nähert sich also noch mehr dem Eisen in dieser Eigenschaft. Aber stark bleihaltiges Glas ist für Kochgeschirre nicht anwendbar, weil viele Flüssigkeiten Bleioxyd daraus auflösen; sehr kieselreiches Glas schmilzt dagegen bei zu hoher Temperatur und wird dann plötzlich zu dünnflüssig, so dass man weder mit Sicherheit die genügende Temperatur erzielen kann, um es zu einer glatten Glasschicht zu schmelzen, noch, wenn diese erzielt ist, das Abfliessen von den höheren Stellen verhindern kann. Man erzielt aber ein genügendes Resultat, wenn man mehrere Schichten Email von verschiedener Schmelzbarkeit aufträgt und zwar jede einzeln erst einbrennt, so zwar, dass die erste mit dem Eisen in unmittelbarer Berührung befindliche Schicht, Grundmasse, nur unvollkommen fliesst und erst die obere Lage die erforderliche Glätte durch vollkommenen Fluss beim späteren Erhitzen ertheilt.

Nachdem man die eisernen Geschirre 12 Stunden in Wasser, welches etwa 4 Proc. Schwefelsäure enthält, gelegt hat (Andere wenden auch saures Kleienwasser an), werden sie mit scharfem Sand und scharfen Kratzbürsten gescheuert, bis sie ein reines metallisches Ansehen zeigen, mit kaltem Wasser rasch gewaschen und dann in Wasser getaucht, welches im Sieden erhalten wird. Hier herausgenommen, trocknen sie sofort und werden nun mit Hülfe eines Pinsels oder durch Schwenken mit der Grundmasse, welche feingepulvert, geschlämmt und mit soviel Wasser angerührt ist, dass sie eine Consistenz wie dicker Rahm besitzt, gleichmässig überzogen, was durch Wenden, Drehen, Klopfen der Geschirre bestmöglichst befördert wird. Auch siebt man wohl rasch etwas trockene feingepulverte Deckmasse auf die vertheilte nasse Grundmasse, um sie noch trockener zu machen und das Abfliessen zu verhindern. Darauf werden die Geschirre erst bei einer mässigen 60° C. nicht übersteigenden Wärme getrocknet, dann scharf getrocknet und endlich so stark in einer hellroth glühenden Muffel erhitzt, dass die Masse nach 15 bis 20 Minuten so stark gefrittet ist, dass sie beim Reiben nicht mehr im mindesten abfärbt. Obwohl die Glasur hierbei nur eine teigartige Consistenz annimmt, so müssen die Geschirre doch einige Male gewendet werden, damit sie sich nicht senkt. Dies geschieht durch einen Schlitz in der Ofenthür mit Hülfe von eisernen Gabeln. Die Thüren müssen geschlossen bleiben, um raschen Temperaturwechsel durch den Luftzug zu vermeiden. Nach langsamem Abkühlen wird

die Deckmasse ebenso wie die Grundmasse aufgetragen, getrocknet und bis zu glasigem Fluss erhitzt. Die noch warm aus dem Kühlofen kommenden Geschirre werden gewöhnlich äusserlich nur mit Theer bestrichen, der darauf rasch trocknet. Bisweilen werden sie auch äusserlich glasirt und zwar dann stets, nachdem die innere Glasur fertig gebrannt ist. Für die Grundmasse giebt Walton folgende Vorschrift: 6 Thle. Flintglas, 3 Thle. Borax, 1 Thl. Mennig, 1 Thl. Zinnoxyd werden gefrittet und ein Theil dieser Fritte mit 2 Thln. gebrannten Knochen feingemahlen und geschlämmt. Derselbe giebt auch Beschreibung und Zeichnung des Ofens und der Muffel. Die zweite Masse besteht nach demselben aus 32 Thln. gebrannten Knochen, 16 Thln. Porcellanerde, 14 Thln. Cornwalliser Stein (zersetzter feldspathreicher Granit), welche gepulvert mit 8 Thln. in Wasser gelöster Potasche zu Teig geformt, getrocknet und gefrittet werden. 11 Thle. dieses Pulvers werden mit 32 Thln. Flintglas, 11 Thln. gebrannten Knochen, 3 Thln. Feuerstein zusammengemahlen. Will man eine noch grössere Schönheit der Glasur erhalten, so werden zu der zweiten Masse statt 16 Thle. Flintglas, 4 Thle. Feldspathpulver, 4 Thle. weisser Sand, 4 Thle. Potasche, 1 Thl. Arsenik, 6 Thle. Borax, 1 Thl. Zinnoxyd, 1 Thl. Salpeter, 1 Thl. Kreide, welche gefrittet und gepulvert werden, gesetzt. Nach dem Brennen sehen die Geschirre wie mit feinem gebrannten unglasirten Steingut überzogen aus, wenn die erste Vorschrift zur Deckmasse, wie glasirtes Steingut, wenn die zweite Vorschrift benutzt wurde. Man trägt nun eine dritte Schicht, die Glasur, auf. Diese besteht aus 12 Thln. gepulvertem Feldspath, $4^1/_2$ Thln. Porcellanerde, 18 Thln. Borax, 3 Thln. Salpeter, $1^1/_2$ Thl. Zinnoxyd und $1^1/_2$ Thl. Potasche, oder aus 9 Thln. Feldspath, 2 Thln. Porcellanerde, 9 Thln. Borax, 2 Thln. Salpeter, 3 Thln. Soda, $^1/_4$ Thl. Arsenik. Sollten sich noch Fehler in der Glasur zeigen, so trägt man dieselbe fein geschlämmte rahmförmige Masse noch einmal auf und brennt wieder. Diese Glasuren können natürlich durch Zusatz von Metalloxyden gefärbt werden. Setzt man z. B. obiger Vorschrift 2 Thle. Braunstein und 1 Thl. Kobaltoxydul zu, so erhält man eine schwarze Glasur; wendet man nur Kobalt an, eine blaue. Auch lassen sich die Emails mit Farben und Gold verzieren wie Porcellan.

Andere bereiten, nach Karmarsch, die Grund- und Deckmasse in anderen Verhältnissen und mit theilweise anderen Materialien, schmelzen die Grundmasse vorher in einem Tiegel, welcher am Boden durchbohrt ist, auf einem ringförmigen Untersatz auf dem Ofenrost steht, verschliessen die Oeffnung des Tiegels zuerst durch Einstampfen von feinem Quarzmehl, schmelzen die Masse $1^1/_2$ Stunden, stossen dann von unten die Tiegelöffnung auf und lassen die Masse in untergesetzte Gefässe voll Wasser fliessen. Die getrocknete Schmelze wird zerstampft und auf der Glasurmühle mit $10^3/_4$ Thln. Thon, 6 Thln. Feldspath, $1^3/_4$ Thln. *Magnesia alba* zusammengemahlen. Die Schmelze der Grundmasse besteht aus 30 Thln. Quarzmehl, 25 Thln. Borax, 30 Thln. feingemahlenem Feldspath. — Eine bleihaltige Schmelze der Grundmasse kann bestehen aus 30 Thln. Quarzmehl, $16^1/_2$ Thln. Borax und 3 Thln. Bleiweiss, die man denn nach dem Mahlen mit $8^2/_3$ Thln. Pfeifenthon und $^1/_2$ Thl. *Magnesia alba* mischt.

Dieselben wenden dann nur eine Deckglasur an, die entweder viel Zinnoxyd enthält und dadurch sehr schön aber theuer, oder billiger aber

bleihaltig und minder elegant ausfällt. Erste Vorschrift: $37^1/_2$ Thle. Quarzmehl, $27^1/_2$ Thle. Borax, 30 Thle. Zinnoxyd, 15 Thle. kohlensaures Natron, 10 Thle. Salpeter, 5 Thle. Magnesia alba, welches Gemisch 92 Thle. geschmolzenes Email liefert, oder zweite Vorschrift: 37 Thle. Quarzmehl, 24 Thle. Borax, 25 Thle. Zinnoxyd, 15 Thle. Bleiweiss, $11^1/_4$ Thle. kohlensaures Natron, 10 Thle. Salpeter, 5 Thle. Magnesia alba. Ein Zusatz von kohlensaurem Ammoniak scheint, obwohl in der Vorschrift angegeben, überflüssig. Die Massen werden, wie bei der Grundmasse beschrieben worden ist, geschmolzen, bis sie blasenfrei erscheinen, dann gemahlen und endlich auf der Glasurmühle mit dem Zusatz eines gefritteten Gemisches von $6^1/_8$ Thln. Quarzmehl, $3^2/_3$ Thln. Zinnoxyd, $^2/_3$ Thln. kohlensaurem Natron und $^3/_4$ Magnesia alba zu ganz feinem Pulver gemahlen. Weisses mit Holzkohlen erblasenes Roheisen soll sich am besten zum Glasiren eignen, in England wird Kohkseisen sehr schön emaillirt. Manches Gusseisen, welches sich sehr gut zur Stabeisenfabrication eignet, scheint zur Emaillirung weniger geeignet, so z. B. das unter Zuführung von Wasserdampf erblasene.

Pleischl giebt zwei Vorschriften für blei- und metalloxydfreie Emailmasse, welche geschmolzen und fein gemahlen nur einmal aufgetragen und eingebrannt werden soll.

a.		b.	
Kieselerde	30 bis 50 Theile	Quarz	30 bis 50 Theile.
Feuerstein	10 » 20 »	Granit	20 » 30 »
Porcellanerde	10 » 20 »	Borax	10 » 20 »
Pfeifenthon	8 » 16 »	Glas	6 » 10 »
Kreide	6 » 10 »	Magnesia	10 » 15 »
Porcellanmehl	5 » 15 »	Feldspath	5 » 20 »
Borsäure	20 » 40 »	Emaillir-Soda	10 » 20 »
Salpeter	6 » 10 »	Kalk	5 » 15 »
Gyps	2 » 6 »	Schwerspath	2 » 8 »
		Flussspath	3 » 10 »

Diese Glasur soll auch auf Schmiedeeisen gut haften, wenn man langsam abkühlen lässt.

Faisst[1]) hat die Grundmasse analysirt, welche in Schlesien für emaillirtes Geschirr angewandt wird. Sie besteht aus 79,9 Proc. Kieselerde 3,4 Proc. Thonerde, der Rest war nur Natron. Die Glasur von rein weisser Farbe a, von röthlicher Farbe b zu diesem Email bestand aus:

	a.	b.
Kieselerde	47,96	42,46
Thonerde mit Spur von Eisenoxyd	1,19	6,39
Kalk	11,27	0,73
Zinnoxyd	10,68	12,66
Natron	28,51	37,13.

Paris hat zuerst eine Glasmasse angegeben, welche glasartig durchsichtig ist und selbst auf Eisenblech so fest haftet, dass sie bei nicht allzu heftigen Stössen weder abspringt noch Risse bekommt, von concentrirten erhitzten Säuren nicht angegriffen wird und selbst dann keine Risse zeigt, wenn man die Gegenstände bis zum Glühen erhitzt und sofort in heisses Wasser taucht (Ebelmen). Kocht man schwache alkalische Lauge aber in den Gefässen, so löst diese Kieselerde und

---

[1]) Würtemb. Gewerbebl. 1855, Nr. 13; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 74.

Borsäure auf. Die Glasurmasse wird zusammengesetzt aus 130 Thln. gepulvertem Krystallglas, 20½ Thln. calcinirter Soda, 12 Thln. Borsäure; sie wird geschmolzen bis sie blasenfrei fliesst, ausgeschöpft, nach dem Erkalten pulverisirt und durch ein Sieb geschlagen, welches 60 Maschen per Zoll besitzt. Diese Glasur kann man dann leicht mit einer zweiten gefärbten überziehen, sie selbst aber darf keine anderen Bestandtheile enthalten, wenn sie gut haften soll. Man muss daher zum Pulvern Stahlmörser anwenden. Es ist auffallend, dass diese glasirten schmiedeisernen Gefässe von Paris, „*fer contreoxydé*" genannt, in Deutschland noch wenig bekannt sind. In Frankreich haben sie sich erprobt. In der Pariser Münze hat man den ganzen Apparat, worauf man die Goldproben mit Salpetersäure kocht, der die heissen salpetrigsauren und Salzsäure-Dämpfe abführt, aus Eisenblech hergestellt und nachher mit Paris' Glasur überziehen lassen. Er dient seit mehr als zehn Jahren, ohne an einer einzigen Stelle durch Rost angegriffen zu sein. Später hat Paris[1]) noch gelehrt, das *fer contreoxydé* sehr gefällig zu verzieren, indem er die fertige Waare mit Gummiwasser bestreicht und darauf Silber- oder Goldfolie klebt und nochmals der Hitze aussetzt, bei welcher die Glasur geschmolzen wurde. Die Folie sinkt in das Glas ein und die Gegenstände zeigen die Schönheit des Ansehens von plattirten Waaren, und bieten zugleich denselben Widerstand gegen Abnutzung und Oxydation wie die nur glasirten.

Das Emailliren von Kupfer geschieht ganz auf dieselbe Weise wie auf Eisen. Die häufigste Anwendnng findet es wohl bei den Uhrzifferblättern. Dieselben werden vorher fertig geformt, die Befestigungsstifte hart angelöthet, dann wird sowohl die Rückseite wie die Vorderseite mit dem Emailschlamm als Grundmasse bedeckt und getrocknet. Das beiderseitige Emailliren ist erforderlich, um das Werfen der dünnen Bleche zu verhindren. Gewöhnlich wird die Vorderseite noch einmal mit Glasurmasse emaillirt, weil die erste Lage nicht hinreichend glatt ist und nicht genügend deckt. Dann werden die Zahlen und Eintheilungsstriche mit schwarzer etwas leichter schmelzender Emailfarbe[2]) aufgeschrieben und ebenfalls eingebrannt[3]).

Die Verzierung der Schmuckwaaren aus Gold, Silber, oder Kupfer mit durchsichtigem oder undurchsichtigem Email von den verschiedensten Farben geschieht nach ähnlichem Verfahren wie das beschriebene. Es kommt hier besonders darauf an, dass der Emailgrund sich nicht über bestimmte Grenzen hinaus verbreite, die man deshalb entweder mit kleinen Rändern einschliesst oder wohl auch nur durch Pressen vertieft oder mit Hülfe des Grabstichels mit vertieften Linien umgiebt und dann die Flächen rauh macht und soviel als nöthig vertieft. Das gepulverte Email wird zu einer teigartigen Masse angefeuchtet, mit kleinen Spateln aufgetragen, getrocknet und eingebrannt. Nachdem die erste dünne Emailschicht geflossen ist, muss man dieselbe Operation meist noch zweimal wiederholen. Bei grösseren Flächen wird es nöthig, dieselben mit einem Sandstein zu schleifen und das Email wieder zum Schmelzen zu erhitzen, um

---

[1]) Armengaud génie industr. 1855. Sept., p. 118; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 416 auch Bd. CLI, S. 317. — [2]) Analyse von Email für Uhrzifferblätter, weissem u. schwarzem, s. Faisst, Würtemb. Gewerbebl. 1853, Nr. 10; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 465. — [3]) Email chines. Kupfergeschirre, Stier, Bull. de la soc. d'encour. 1846, p. 238; Dingler's polyt. Journ. Bd. CI, S. 160.

glatte Flächen zu erhalten. Die Schmelzbarkeit dieser Waaren macht sorgfältige Mässigung der Hitze und genügend leicht flüssiges Email erforderlich. Bisweilen bereitet die Bildung und Aufnahme von Kupferoxyd oder Silberoxyd in die Emailmasse beim Einbrennen Schwierigkeiten, indem dadurch die Farben leiden. Am besten eignet sich Gold zum Emailliren und zwar solches mit $^{800}/_{1000}$ bis $^{9000}/_{1000}$ Feingehalt, sehr gut auch eine Legirung aus 22 Thln. Gold, 1 Thl. Silber, 1 Thl. Kupfer. Bei Herstellung eines welligen Untergrundes und nur etwas durchscheinendem Email kann man sogenanntes schattirtes [1]) Email erzeugen, indem die tieferen Stellen so dick mit Email ausgefüllt sind, dass sie nicht mehr die Unterlage durchscheinen lassen, während auf den dünneren die Unterlage sichtbar ist. Beim Emailliren mit Email von verschiedener Farbe muss das zuerst einzuschmelzende Email das schwerflüssigste sein; das später einzubrennende immer leichtflüssiger.
V.

Embolit, Chlorbromsilber, *Chlorobromure d'argent*, *Chlorobromid of Silver*, Ag (Ɇl, Ƀr) nach den Analysen von C. F. Plattner [2]), Domeyko [3]), C. P. Yorke [4]), F. Field [5]), Th. Richter und Müller [6]), in der Gegend von Copiapo in Chile reichlich vorkommend, sowie in Mexiko, findet sich tesseral krystallisirt, in Hexaëdern und Combinationen desselben mit dem Octaëder und Rhombendodekaëder, derb und eingesprengt, ist mehr oder weniger deutlich spaltbar nach den Hexaëderflächen, hat hakigen, muschligen bis unebenen Bruch, ist gelb bis grün, durch Anlaufen grau bis schwarz, wachs- bis demantartig glänzend, durchscheinend bis undurchsichtig, geschmeidig bis milde, hat die Härte = 2,0 bis 2,5, das specif. Gewicht = 5,7 bis 6,2, ist vor dem Löthrohre leicht schmelzbar und reducirt sich in der Reductionsflamme leicht zu Silber, stechenden Bromgeruch entwickelnd. Wegen der wechselnden Verhältnisse des Chlor und Brom trennte Breithaupt [7]) Megabromit, Embolit und Mikrobromit. *K.*

Embrithit, eine eigene Species nach Breithaupt [8]) von der Algatschinskigrube bei Nertschinsk in Sibirien, dem Boulangerit verwandt, krystallinisch-körnig, bleigrau, hat das specif. Gewicht = 6,29 bis 6,31 und enthält, nach Plattner, 53,5 Procent Blei, viel Antimon, Schwefel und sehr wenig Kupfer und Silber. *K.*

Emeraldin ist ein grüner unlöslicher Farbstoff genannt, der durch Einwirkung von chlorsaurem Kali oder anderen oxydirenden Substanzen auf saures Anilinsalz entsteht; man bedeckt das zu färbende Gespinnst (Gewebe) zuerst mit einem durch Stärke verdickten Gemenge der beiden Substanzen; oder imprägnirt die Faser zuerst mit der Lösung von chlorsaurem Kali, dann mit der Lösung des sauren Anilinsalzes, und erhitzt in einer feuchten Atmosphäre 12 Stunden lang (Calvert, Lowe und Clift [9]).

---

[1]) Frelat. Bull. de la soc. d'encour. 1843, p. 469; Dingler's polyt. Journ. Bd XCI, S. 235. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXVIII, S. 417. — [3]) Dessen Elementos de Mineralogia 1845, S. 203. — [4]) Quart. Journ. chem. Soc. T. IV, p. 2. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 409. — [6]) Berg- u. hüttenm. Zeitung. Bd. XVIII, S. 449. — [7]) Berg- u. hüttenm. Ztg. Bd. XVIII, S. 449. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 443. — [9]) Repert. of Pat. Inv. March. 1861, p. 199; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 449.

Emeril, syn. **Smirgel**, s. unter **Corund** Bd. II, 3, S. 213.

Emerylith, syn. **Margarit**.

Emetin, organische Salzbase. Formel: $C_{36}H_{25}NO_{10}$(?) [1]). Diese Base findet sich in den verschiedenen Sorten der Ipecacuanhawurzel, das sind die Wurzeln von *Cephaëlis ipecacuanha*, *Psychotria emetica*, *Richardsonia scabra* und *Viola ipecacuanha.* Vielleicht kommt der Körper noch in einigen Violarieen, namentlich in *Viola emetica*, vor.

Das Emetin war zuerst (1817) unrein von Magendie und Pelletier [2]) dargestellt; Dumas und Pelletier [3]) erhielten es (1820) rein. Die obige Formel entspricht der empirischen Zusammensetzung; eine Controle derselben und Feststellung des Atomgewichts ist noch nicht gegeben. Das Emetin findet sich hauptsächlich in der Rinde der Ipecacuanhawurzel, weniger im innern holzigen Theile, wahrscheinlich an Gerbsäure gebunden. Pelletier und Magendie erhielten nach ihrer Angabe aus der Rindesubstanz der Brechwurzel 16 Proc. unreines Emetin, aus der holzigen Mittelfaser 1,1 Proc., aus der grauen Ipecacuanha 14 Proc. Das Emetin wird dargestellt, indem man die gepulverte Wurzel mit Aether auszieht, um ein riechendes Fett zu entfernen. Der Rückstand wird dann mit Alkohol ausgekocht, der weingeistige Auszug filtrirt, mit Wasser vermischt und abdestillirt; der Rückstand wird mit Wasser vermischt filtrirt, das Filtrat mit hinreichend gebrannter Magnesia gekocht, wodurch das Emetin gefällt wird; der Niederschlag wird nach dem Abwaschen mit etwas Wasser getrocknet, dann mit Alkohol ausgekocht, worauf das Filtrat beim Abdestilliren gefärbtes Emetin zurücklässt. Durch Auflösen in verdünnter Säure, Behandeln mit Thierkohle und Fällen des Filtrats mit Alkali wird das Emetin rein erhalten (Pelletier).

Wird die gestossene Ipecacuanhawurzel mit siedendem Wasser extrahirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die Lösung filtrirt und allmälig zur Trockne verdampft, so bleibt unreines Emetin als eine durchscheinende feste Masse, die sehr hygroskopisch und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, sie ist geruchlos und schmeckt bitter und ekelerregend.

Das unreine Emetin wird in 4 Thln. sehr verdünnter wässeriger Salzsäure gelöst, diese Lösung mit Sublimatlösung ausgefällt; der Niederschlag wird nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser in Alkohol gelöst, mit Schwefelbarium zersetzt, nach dem Verdünnen mit Wasser der Alkohol verdampft und das Filtrat mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag, mit Wasser abgewaschen, ist reines Emetin (Merck).

Die wässerige Lösung des unreinen Emetin kann auch mit Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, wonach das Emetin aus dem Filtrat durch Magnesia gefällt wird. Das reine Emetin ist ganz weiss, gewöhnlich ist es etwas gelblich und färbt sich an der Luft noch mehr, es ist geruchlos und hat einen sehr schwachen bittern Geschmack; es löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, es ist sehr löslich in Alkohol, nicht merklich in Aether

---

[1]) Die obige Formel (berechnet 64,5 Kohlenstoff, 7,5 Wasserstoff) passt besser zu den Resultaten des Versuches (64,5 Kohlenstoff, 7,7 Wasserstoff) als die sonst angegebene Formel $C_{37}H_{27}NO_{10}$.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. IV, p. 172. — [3]) Ibid. T. XXIV, p. 180.

oder Oelen oder alkalischen Flüssigkeiten; es reagirt deutlich alkalisch. Es schmilzt schon bei ungefähr 50° C. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Emetin zuerst in einen bittern harzähnlichen Körper, später in Oxalsäure.

Das Emetin löst sich leicht in verdünnten Säuren und neutralisirt dieselbe, Emetinsalze bildend; diese sind nicht näher untersucht; sie trocknen beim Eindampfen zu gummiähnlichen schwach sauren Massen ein, in welchen sich zuweilen Spuren von Krystallen zeigen; sie sind löslich in Wasser und haben einen bittern und scharfen Geschmack. Die Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Emetin werden durch Chlorgold fleischfarben, durch Platinchlorid gelb und durch Sublimat weiss gefällt. Die Alkalien fällen die Emetinsalze, der flockige Niederschlag ist in überschüssigem Alkali nicht merkbar löslich; das oxalsaure und weinsaure Emetin ist leicht löslich; doppeltkohlensaures Alkali fällt die weinsaure Lösung nicht. Auch Bleiessig und phosphorsaures Natron fällt die Emetinsalze nicht; Pikrinsäure giebt einen dichten schwefelgelben Niederschlag. Das gerbsaure Emetin ist ein weisser flockiger Niederschlag, der in Alkalien sich löst, und weder brechenerregend noch giftig wirkt.

Das Emetin wirkt in kleinen Dosen brechenerregend und bewirkt darauf anhaltenden Schlaf; grössere Gaben wirken tödtlich; $^1/_{20}$ bis $^1/_{16}$ Gran oder 0,003 Grm. Emetin soll hinreichend sein, um bei einem erwachsenen Menschen Brechen zu bewirken; $1^1/_2$ bis 2 Gran tödten einen Hund. Eine Lösung von Gerbsäure wirkt als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Emetin oder Ipecacuanha, deren brechenerregende Wirkung allein auf dem Gehalt an Emetin beruht.

In Frankreich wendet man für arzneiliche Zwecke ein unreines gefärbtes Emetin an: *Emétine colorée*, *Em. brune ou médicinale*; es wird dargestellt durch Abdampfen des alkoholischen Auszugs der Ipecacuanha bis zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Sättigen der Säure (?) mit kohlensaurer Magnesia und Abdampfen zur Trockne (Vauquelin). Das Präparat ist braun, zerfliesslich, in Wasser und Alkohol löslich, es schmeckt bitterer und unangenehmer als reines Emetin, wirkt aber auch als heftiges Vomitiv. *Fe.*

Emmonit, Emmontit, ein kalkhaltiger Strontianit aus Massachusetts.

Emodin nennen W. de la Rue und Müller[1]) einen der Chrysophansäure ähnlichen Bestandtheil der Rhabarberwurzel. Empirische Formel: $C_{40} H_{15} O_{13}$; Aequivalentgewicht ist nicht bestimmt. Aus dem mit Benzol dargestellten Auszug der Rhabarberwurzel wird der grösste Theil des Benzols abdestillirt; wird der Rückstand mit wenig Benzol behandelt, so löst dieses Chrysophansäure, während Emodin zurückbleibt, das durch Umkrystallisiren aus Essigsäurehydrat und dann aus Alkohol gereinigt wird. Es bildet lange, tief rothgelbe bis rothe monoklinometrische spröde Krystallnadeln, löst sich schwerer in Benzol als Chrysophansäure, leichter in Alkohol, Fuselöl und Essigsäurehydrat; es schmilzt über 250° C., wobei ein kleiner Theil sich unzersetzt ver-

---

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. X. p. 298; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 445.

flüchtigt. Emodin verhält sich in vielen Beziehungen dem Chrysophan ganz ähnlich, namentlich auch gegen Alkalien. *Fe.*

Emplastra, Pflaster, nennt man gewisse äusserlich zu applicirende Heilmittel. Sie bestehen zum Theil aus Wachs, Oel und Terpentin, oder aus Harzen, welche man durch Zusammenschmelzen mischt; oder es enthält Metallsalze der Fettsäuren. Zu diesen Mischungen kommen häufig Zusätze, die sehr verschiedener Natur sein können: Kräuterpulver (Schierling, Belladonna, Steinklee), Spanische Fliegen, Gummiharze und Harze (Ammoniak, Galbanum), Opium, Safran, Quecksilber, Seife, flüchtige Oele, Salze (Brechweinstein, Jodkalium), je nachdem man besondere Wirkungen des anzuwendenden Pflasters beabsichtigt.

Nach dem Mischen der obengenannten Ingredienzien lässt man die Masse bis zu einem gewissen Grade erkalten, knetet (malaxirt) davon kleinere Quantitäten zwischen den mit Oel oder Wasser befeuchteten Fingern gleichmässig durcheinander, und formt daraus mit der Hand oder mittelst eines Rollbrettes durch Rollen auf einer Holzplatte mehr oder weniger dünne Stangen (*Magdaleones*). Auch das Holz wird befeuchtet, um das Ankleben der Pflastermasse zu verhüten. In anderen Fällen, namentlich bei jenen Pflastern, die auch den besonderen Namen Cerate führen, oder die sich nicht gut ausrollen lassen, giesst man die geschmolzene Masse in Papierkapseln aus, die zuvor schwach mit Oel getränkt sind, damit das Papier sich nach dem Erkalten leicht ablöse. Zum Ausrollen der Kräuterpflaster und des Spanischfliegenpflasters bedient man sich des Oels, weil sie mit Wasser leicht schimmlig werden. Trotzdem geschieht dies mitunter. Man sucht es zu verhüten dadurch, dass man die einzelnen Stangen durch die Flamme einer Spirituslampe zieht und so ein oberflächliches Zuschmelzen bewirkt. Noch besser soll es sein, die Pflaster mit einem trocknenden Oel, z. B. Mohnöl, auszurollen, oder die ausgerollten Stangen mit Leinölfirniss zu überziehen.

Im Allgemeinen soll beim Zusammenschmelzen der Pflastermassen eine zu hohe Temperatur vermieden werden. Das Beimischen der Zusätze erfordert in einzelnen Fällen eine gewisse Vorsicht. Die Gummiharze z. B. ballen sich leicht in Klumpen zusammen, wenn die Masse zu heiss ist. Beim Spanischfliegenpflaster ist es gerathen, die Masse nach dem Zusatze des Spanischfliegenpulvers noch ein Weilchen warm zu erhalten, damit der wirksame Bestandtheil, das Cantharidin, von dem Oele besser ausgezogen werde.

Die sogenannten Bleipflaster sind nicht blosse mechanische Gemenge, sondern chemische Verbindungen von Fettsäuren mit Bleioxyd, eigentliche Seifen. Man hat Bleiglätt- und Bleiweisspflaster. Jenes bildet als Excipiens mit verschiedenen Zusätzen eine Reihe „zusammengesetzter Pflaster“. Zur Bereitung des Bleipflasters werden 9 Thle. Baumöl (nach einigen Pharmakopöen theilweise durch Schmalz oder Rüböl ersetzt) in einem geräumigen kupfernen Kessel bis nahe zum Sieden erhitzt, dann fügt man unter stetem Rühren mit einem Spatel 5 Thle. präparirte Bleiglätte in kleinen Portionen hinzu, während zugleich von Zeit zu Zeit ein wenig warmes Wasser hineingegossen wird. Man kann auch von vornherein die ganze Menge des Bleioxyds mit dem Oel erhitzen. Das Wasser ist wesentlich zum Gelingen der Operation. Um sicher zu sein, dass es daran nicht fehle, empfehlen Einige die Glätte mit einer gleichen Menge Wasser vermischt anzuwenden. Das Rühren

und Erhitzen wird fortgesetzt. Die Masse steigt durch das Entweichen von Wasserdämpfen und von Kohlensäure, welche gewöhnlich in der Bleiglätte enthalten ist, und indem sich diese allmälig auflöst, geht das anfangs schmutzig gelbe Gemisch in ein weisses etwas dickflüssiges Liquidum über. Wenn einige Tropfen desselben in Wasser getropft erhärten, und eine nicht mehr zwischen den Fingern klebende oder fettig anzufühlende Masse bilden, so ist die Operation beendet. Man lässt die etwa vorhandene kleine Menge nicht gelöster Bleiglätte absetzen, malaxirt das abgegossene Pflaster mit Wasser und rollt aus.

Auf ganz ähnliche Weise wird das Bleiweisspflaster bereitet. Es steigt beim Kochen noch mehr als Bleiglättpflaster, da eine grosse Menge Kohlensäure aus dem Bleiweiss frei wird. Früher wurde nur Bleiweiss dazu genommen, die jetzigen Pharmakopöen ersetzen dasselbe zum Theil durch Bleiglätte, womit die Operation beschleunigt wird. Man erhitzt das Oel zunächst mit dieser unter Zusatz von Wasser, und wenn die Pflasterbildung vor sich gegangen ist, setzt man das Bleiweiss zu und erhitzt weiter. Die Gewichtsverhältnisse sind verschieden. Die hannoversche Pharmakopöe schreibt vor $6^1/_2$ Thle. Oel, 2 Thle. Glätte, 6 Thle. Bleiweiss; die württembergische 6 Thle. Oel, 9 Thle. Glätte, 3 Thle. Bleiweiss; die preussische 6 Thle. Oel., 6 Thle. Glätte, 7 Thle. Bleiweiss.

Das richtig bereitete Bleiglättpflaster bildet eine in der Sommertemperatur etwas biegsame zähe, in der Winterkälte hingegen spröde weisslich gelbe gleichförmige Masse, die sich beim Aufbewahren oberflächlich etwas dunkler zu färben pflegt. Sie schmilzt bei gelinder Hitze zu einem dicklichen Liquidum, das sich bei gesteigerter Temperatur bräunt und unter Entwickelung reitzender Dämpfe endlich fast schwarz wird.

Das Bleiweisspflaster verhält sich fast ebenso, es ist nur weisser und etwas spröder.

Die Bleipflasterbildung ist ein Verseifungsprocess. Das Oel, oleïnsaures neben palmitinsaurem und etwas stearinsaurem Lipyloxyd enthaltend, wird durch das Bleioxyd oder Bleiweiss (von letzterem unter Entwickelung von Kohlensäure) zersetzt. Die Fettsäuren verbinden sich mit dem Bleioxyd, das Lipyloxyd verbindet sich mit Wasser, wenn solches zugesetzt wird, zu Glycerin, ist kein Wasser vorhanden, so bilden sich flüchtige Zersetzungsproducte, namentlich Acroleïn. Der Zusatz von Wasser beim Kochen des Oels mit Bleioxyd ist also nothwendig zur Bildung von Glycerin; es hat jedoch noch einen anderen Zweck, nämlich die Temperatur der Masse zu moderiren. Auf das richtige Maass desselben kommt viel an. Fehlt es an Wasser, so steigt die Temperatur zu hoch, das Lipyloxyd zersetzt sich und das Bleioxyd wird theilweise reducirt, man erhält statt eines weissen ein graues Pflaster. Ist zu viel Wasser vorhanden, so zieht sich die Pflasterbildung ungebührlich in die Länge. Diese findet freilich schon bei etwa 100° C. statt, erfordert dann aber lange Zeit, während sie bei höherer Temperatur schnell erfolgt. Um die Temperatur stets controliren zu können und danach den Zusatz von Wasser zu regeln, bedient man sich zum Umrühren der Pflastermasse eines hölzernen Spatels, an welchem auf geeignete Weise ein Thermometer befestigt ist. Bei einiger Uebung und Aufmerksamkeit kann man dies Instrument jedoch entbehren. Das gebildete Glycerin bleibt dem Pflaster beigemengt, durch Auskochen mit

Wasser liesse es sich abscheiden und gewinnen, doch ist es meistens gefärbt und hält etwas Bleioxyd gelöst.

Das Verhältniss des Bleioxyds zu den Fettsäuren ist ein solches, dass sich basische Verbindungen bilden müssen, denen mitunter noch etwas ungebundenes Bleioxyd oder Bleiweiss beigemengt sein mag. Durch Fällung von Natronseifenlösung mit wässerigen Lösungen neutraler Bleisalze erhält man ein neutrales Pflaster, welches sich aber zum Ausstreichen auf Leinen oder Leder seiner Sprödigkeit wegen nicht besonders eignet. Den gleichen Fehler soll das Pflaster haben, welches durch Auflösung von Bleiglätte in Oelsäure bereitet ist. Diese letztere Methode würde sich sonst empfehlen, da die Auflösung sehr rasch von statten geht und die Oelsäure ein billiges Nebenproduct der Stearinsäurefabrikation ist. Da die gewöhnliche Oelsäure des Handels ein unreines Gemenge ist, und viele Zersetzungsproducte enthält, so wäre noch genauer zu untersuchen, ob bei reiner Oelsäure dieser Fehler sich wirklich zeigt, und ob bei passenden Zusätzen sich dem nicht abhelfen lässt.

Das sogenannte Heftpflaster, *Emplastrum adhaesivum*, ist ein durch Zusammenschmelzen erhaltenes Gemenge von Bleiglättpflaster mit weissem Harz oder Colophon, häufig auch mit Terpentin; nach der hannoverschen Pharmakopöe kommt auf 6 Thle. des ersteren 1 Thl. gepulvertes Colophon, nach der württembergischen auf 2 Thle. Bleiglättpflaster $^1/_2$ Thl. gereinigtes Fichtenharz; die preussische lässt $9^2/_3$ Thle. Bleipflaster, welches $^1/_{10}$ Bleiglätte mehr enthält wie das gewöhnliche, schmelzen und dann mit einem Gemenge von 4 Thln. Colophon und $^1/_3$ Thl. Terpentin mischen. Andere nicht autorisirte Vorschriften lassen Wachs zusetzen, oder statt des Colophons Dammarharz. Nach Schwab kann man alle Zusätze entbehren, wenn man ein Bleiglättepflaster verwendet, aus welchem das Glycerin nicht ausgewaschen ist. Es kommt darauf an, ein stark klebendes nicht zu weiches Product zu erhalten. In erster Beziehung ist es wichtig, alles etwa anhängende Wasser durch Schmelzen aus dem Pflaster zu entfernen, in Rücksicht der Weichheit thut man gut den nöthigen Vorrath im Winter zu bereiten. Uebrigens kann die Weichheit von Terpentinzusatz herrühren, oder von der Beschaffenheit des Baumöls, wenn dies nämlich viel Oleïn enthält. Es ist wahrscheinlich, dass die Harze, welche die Natur schwacher Säuren haben, beim Schmelzen sich theils mit dem freien Bleioxyd, theils mit den Seifen verbinden, damit saure Salze bildend.

Feldhaus[1]) hat die Erscheinungen bei Darstellung des sogenannten *Emplastrum fuscum* s. *Noricum* s. *matris*, braunes oder schwarzes Pflaster, Mutterpflaster, untersucht, welches durch Erhitzen von 1 Thl. Mennige mit 2 Thln. Baumöl bis zum Braunwerden ohne Zusatz von Wasser bereitet wird. Beim Erhitzen von 1 Thl. Bleioxyd mit 2 Thln. Baumöl bis 150° bis 160° C. fand ohne alle Gasentwickelung eine Vereinigung statt. Das Product war bei Abschluss der Luft weiss wie gebleichtes Wachs, bei Zutritt derselben grau, es löste sich in Terpentinöl vollständig auf, durch Wasser liess sich nur eine Spur Glycerin daraus gewinnen. Erst nach Behandlung der Masse mit heisser Kalilauge und Zersetzung des Products mit verdünnter Schwefelsäure liess sich in der filtrirten Flüssigkeit eine nahm-

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. CLIV, S. 158.

hafte Menge Glycerin nachweisen. Bei dieser Temperatur scheint sonach eine blosse Theilung der Fettsäuren zwischen dem Lipyloxyd und dem Bleioxyd stattzufinden. Wurde das obige Gemenge auf 310° C. erhitzt und 15 Minuten dabei erhalten, so färbte sich die Masse unter Entwickelung von etwas Glycerin- und Acroleïndämpfen, ein wenig Kohlensäure und viel Wasserstoffgas nach und nach dunkler. Aus dem dunkelbraunen Pflaster zog Wasser unzweideutige Mengen von Glycerin aus, Aether bildete eine braune Lösung von öl- und palmitinsaurem Bleioxyd. Wurde aus dieser das Bleioxyd mit Salzsäure abgeschieden, das Filtrat abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so hinterblieb die das Pflaster braunfärbende Substanz als amorphe leicht zerreibliche und schmelzbare Masse, die sich in Aether und Terpentinöl nur schwierig löste, von Kalilauge und concentrirten Säuren kaum angegriffen wurde. Nach Feldhaus ist dieser braune Körper als ein Zersetzungsproduct des Lipyloxyds anzusehen, das sich nicht bildet, wenn man ein mit von Lipyloxyd freier Oelsäure bereitetes Pflaster bis auf 210° C. erhitzt. Er vermuthet, dass in der Hitze ein Theil des Lipyloxyds in Wasser und die braune Substanz zerfällt, dass jenes sich dann mit einem anderen Theile Lipyloxyd zu Glycerin vereinige und dieses letztere endlich durch seine Zersetzung die Gasentwickelung veranlasse.

Bei Anwendung von Mennige statt des Bleioxyds trat deren Wirkung auf das Fett erst bei 170° C. ein. Wie es scheint, oxydirt sich in diesem Falle das Lipyloxyd theilweise durch den freiwerdenden Sauerstoff der Mennige, wodurch Wasser und ein ebenfalls braun gefärbter eigenthümlicher Körper entsteht. Das Wasser veranlasst die Bildung von Glycerin, welches sich in merklich grosser Menge aus diesem Pflaster ausziehen lässt. Ist die Mennige zu Bleioxyd reducirt, so verläuft der Process zwischen diesem und dem übrigen Oel wie vorhin angegeben. *Wp.*

Emplektit nannte Kenngott [1]) das von R. Schneider [2]) unter dem Namen Kupferantimonglanz beschriebene Mineral, welches für Wismuthglanz galt und nach Schneider's Analyse des vom Tannenbaum im Schwarzenberger Revier im sächsischen Erzgebirge der Formel $Cu_2S . Bi_2S_3$ entspricht. Es krystallisirt orthorhombisch nach Dauber [3]), bildet dünne nadelförmige in Quarz eingewachsene zum Theil verstrickte Krystalle, ist hellgrau bis zinnweiss, metallisch glänzend, giebt im Glaskolben Schwefel und schweflige Säure, schmilzt vor dem Löthrohre ziemlich leicht mit Aufschäumen und Spritzen, giebt mit Soda geschmolzen einen dunkelgelben Beschlag auf der Kohle und ein Kupferkorn. In kochender Salpetersäure ist es löslich, Schwefel ausscheidend. *K.*

Empyreuma, Empyreumatisch. Der eigenthümliche Geruch, welcher viele, durch trockne Destillation entstandene Produkte, z. B. Theer u. dgl. auszeichnet, wird als von einem Empyreuma herrührend, oder als empyreumatisch oder brenzlich bezeichnet; man bezeichnet daher auch verschiedene Produkte als „empyreumatische“

---

[1]) Dessen Uebers. 1853, S. 125. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XC, S. 166.
[3]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 241.

oder „brenzliche" Oele, Harze, Säuren u. s. w. (s. d. Art. Brenzharz, Brenzöl, Brenzsäure Bd. II, 2, S. 417 u. 427).

Emulsin, Synaptase, nennt man den Bestandtheil der süssen und bitteren Mandeln, welcher besonders durch seine Eigenschaft, als Ferment die Spaltung des Amygdalins in Bittermandelöl, Blausäure und Traubenzucker zu bewirken, charakterisirt ist.

Wöhler und Liebig[1]) fanden zuerst, dass eine Lösung der durch Aether von fetten Oelen befreiten süssen Mandeln (welche sie Emulsinlösung nannten) die Spaltung des Amygdalins in die angeführten Producte bewirkt, ohne jedoch das Emulsin für sich darzustellen, und von anderen löslichen Stoffen zu trennen. Sie beobachteten hierbei, dass durch Kochen mit Wasser oder Weingeist das Emulsin eine Veränderung erleidet, und seine Wirkung auf Amygdalin verliert, während die durch Weingeist in der Kälte aus Emulsinlösung gefällten Flocken, selbst nach dem Trocknen, beim Wiederauflösen in Wasser das Amygdalin zu zersetzen vermögen. Sie zeigten endlich, dass man den bitteren Mandeln durch kalten Weingeist das Amygdalin entziehen kann, und dass der Rückstand mit Wasser digerirt eine Emulsinlösung bildet, die, wie die der süssen Mandeln, zugesetztes Amygdalin in Blausäure und Bittermandelöl zerlegt.

Robiquet[2]) bezeichnete den wirksamen Bestandtheil der süssen Mandeln als Synaptase (von συνάπτω, ich vereinige). Er versuchte ihn für sich darzustellen, indem er durch Pressen möglichst von fettem Oel befreite süsse Mandeln mit ihrem doppelten Gewicht Wasser einige Stunden lang macerirte, aus der Lösung das Pflanzencaseïn mit Essigsäure fällte und das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd zur Abscheidung von Gummi und Pflanzeneiweiss versetzte. Aus der vom Niederschlag abfiltrirten Lösung wurde zunächst das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und durch Zusatz von starkem Alkohol Synaptase niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und im leeren Raum getrocknet.

R. D. Thomson und Richardson[3]) fällten einfach die nach Wöhler und Liebig's Angabe dargestellte Emulsinlösung (Emulsion süsser Mandeln durch Schütteln mit Aether von Fett befreit) mit Alkohol, wuschen den Niederschlag damit aus, und trockneten ihn im Vacuum. Das so dargestellte Präparat (welches jedenfalls Pflanzencaseïn und viele Mineralstoffe enthalten musste) analysirten sie, und fanden darin 48,6 Proc. Kohlenstoff, 7,7 Proc. Wasserstoff, 18,8 Proc. Stickstoff, ohne auf die Aschenbestandtheile oder den Schwefel Rücksicht zu nehmen.

Ortloff[4]) stellte einige Jahre darauf das Emulsin in reinerem Zustande dar; gepresste süsse Mandeln wurden mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser zu einem Brei angerührt, bei 20° bis 25° C stehen gelassen, bis Gährung eingetreten war, und nach 5 bis 7 Tagen die Flüssigkeit rasch colirt und filtrirt. Das saure Filtrat wurde mit dem gleichen Volumen 80procentigem Weingeist versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen und bei einer 37° C. nicht erreichenden Temperatur getrocknet. Auf diese Weise erhielt Ortloff 2½ Proc.

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. XXII, S. 17. — [2]) Journ. de pharm. T. XXIV, p. 326. — [3]) Annal. d. Pharm. Bd. XXIX, S. 180. — [4]) Archiv d. Pharm. Bd. XLVIII, S. 22; Pharm. Centralbl. 1847, S. 282.

Emulsin aus süssen Mandeln. Es ist sehr reich an Aschenbestandtheilen, die man durch abermaliges Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist verringern kann.

Im Wesentlichen nach demselben Verfahren gewann Bull[1]) das Emulsin. Er machte aus 1 Thl. feinzerstossener abgepresster Mandeln mit 2 Thln. Wasser eine Emulsion, seihte den Rückstand ab und behandelte ihn nochmals mit der gleichen Menge Wasser. Die Flüssigkeit trennt sich beim Stehen bei 20° bis 25° C. nach 12 Stunden in zwei Theile, indem oben eine rahmartige Schicht sich abscheidet. Aus der unteren Flüssigkeit fällt man (nöthigenfalls nach vorhergehendem Zusatz von Essigsäure und Filtration des Niederschlags) durch Zusatz des doppelten Volumens von 85procentigem Alkohol das Emulsin. Aus 1 Pfd. Mandeln erhält man etwa 6 Grm. Emulsin.

Wenn hierbei keine zu grosse Quantitäten verarbeitet werden, und der Niederschlag mit Weingeist, zuletzt mit absolutem Alkohol gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet wird, so bleibt es weiss, leicht bröckelig. Bei langsamem Trocknen an der Luft wird es leicht gummiartig, röthlich bis bräunlich gefärbt.

Das nach Robiquet's Verfahren dargestellte Präparat ist weisslich gelb, brüchig, getrocknetem Kleber ähnlich; Ortloff erhielt eine röthlich gelbe gummiartige Masse.

In Betreff der Zusammensetzung weichen die Angaben beträchtlich von einander ab. Ortloff fand im Mittel von 4 Analysen (nach Abzug von 17,5 Proc. Asche) in dem bei 100° C. getrockneten Emulsin 27,8 Proc. Kohlenstoff, 5,4 Proc. Wasserstoff, 9,3 Proc. Stickstoff, 57,5 Proc. Sauerstoff. Bull fand in den Präparaten von verschiedener Bereitung 22 bis 36 Proc. Asche (hauptsächlich phosphorsauren Kalk), und in der aschenfrei berechneten Substanz 42,1 bis 43,7 Proc. Kohlenstoff, 6,8 bis 7,4 Proc. Wasserstoff, 11,4 bis 11,6 Proc. Stickstoff und 1,2 Proc. Schwefel. Letztere Resultate entsprechen ziemlich genau der Formel $C_{90}H_{90}N_{10}O_{60}S$.

Von den eiweissartigen Stoffen unterscheidet sich das Emulsin in seiner Zusammensetzung besonders durch den viel niederen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt.

Das Emulsin ist in Wasser löslich und wird daraus durch Alkohol gefällt. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, fängt schon bei 35° C. an sich zu trüben, ist bei 45° C. milchig, und scheidet bei 85° bis 90° C. einen schneeweissen 50 bis 60 Proc. Asche enthaltenden Niederschlag ab, der jedoch nur etwa 10 Proc. von dem gelösten Emulsin beträgt. Die zum Kochen erhitzte und filtrirte Lösung wird beim abermaligen Erhitzen zum Kochen trübe, klärt sich aber beim Erkalten wieder völlig. In der Lösung befinden sich einige Zersetzungsproducte des Emulsins, die jedoch nicht näher untersucht wurden (Bull).

Der beim Kochen entstehende Niederschlag sowohl als die Lösung haben die charakteristische Eigenschaft des Emulsins, Amygdalin zu zersetzen, verloren. In trockenem Zustande kann dagegen das Emulsin auf 100° C. erhitzt werden, ohne diese Eigenschaft zu verlieren. Eine wässerige Lösung von Emulsin wird durch essigsaures Bleioxyd völlig gefällt; der Niederschlag entwickelt beim Zusammenkommen mit

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 145; Pharm. Centralbl. 1849, S. 353.

Amygdalin und Wasser daraus Blausäure. (Dass Robiquet nach dem Fällen mit Bleizucker aus der Lösung Emulsin darstellte, erklärt sich wohl daraus, dass er zuvor die Flüssigkeit mit Essigsäure versetzt hatte).

Die wässerige Lösung des Emulsins wird weder von Essigsäure noch von Mineralsäuren gefällt, und Säuren verhindern selbst die Bildung eines Niederschlags beim Kochen. Auch Blutlaugensalz giebt keinen Niederschlag damit. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt beim Erhitzen das Emulsin. Trockenes Aetzkali entwickelt beim Erhitzen damit viel Ammoniak, weniger leicht geschieht dies beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser (Ortloff).

In der wässerigen Lösung zersetzt sich das Emulsin bei längerem Stehen (nach 5 bis 6 Tagen) bei gelinder Wärme unter Gasentwickelung; neben anderen Producten entsteht hierbei Milchsäure (Bull).

Das Amygdalin ist nicht die einzige Substanz, auf welche die Emulsinlösung zersetzend einwirkt; so wird z. B. das Salicin dadurch in Saligenin und Zucker, das Arbutin in Hydrochinon und Zucker zerlegt. Ueber die Menge von Amygdalin, welche 1 Thl. Emulsin zu zerlegen im Stande ist, weiss man nichts Sicheres; jedenfalls ist sie sehr bedeutend, wenn man auch nicht mit Ortloff annehmen darf, dass das Emulsin unbegrenzte Mengen von Amygdalin zu zerlegen im Stande sei (vergl. d. Art. Amygdalin Bd. I, S. 764). Zusatz von Essigsäure oder Alkohol verhindert die Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin.

Das Emulsin ist im reinen Zustande offenbar noch unbekannt, da man es nur mit grossen Mengen phosphorsaurem Kalk verbunden kennt. Es scheint sogar, wenn es davon frei ist, durch Alkohol aus der wässerigen Lösung nicht gefällt zu werden. Wenigstens giebt Bull an, dass nach dem Ausfällen des phosphorsauren Kalks aus Mandelemulsion mittelst Kalkmilch das Filtrat noch aus Amygdalinlösung Bittermandelöl entwickelte, durch Alkohol aber nicht mehr gefällt wurde. Es ist aber fraglich, ob hierbei mit dem phosphorsauren Kalk nicht die grösste Menge des Emulsins abgeschieden wurde, so dass nur ein kleiner Rest von Emulsin in der Lösung zurückblieb. *A. S.*

Emulsinsäure. Thomson und Richardson kochten eine Lösung von (unreinem, mit Pflanzencaseïn gemengtem) Emulsin mit Barytwasser, wobei sich viel Ammoniak entwickelte, und fällten hierauf den freien Baryt mit Kohlensäure aus. Beim Eindampfen erhielten sie ein Barytsalz von bitterem Geschmack, worin sie eine eigenthümliche Säure, Emulsinsäure annahmen, ohne sie näher zu untersuchen. Nach der Angabe von Ortloff wird das Emulsin beim Kochen mit Barytwasser coagulirt, entwickelt nur wenig Ammoniak und giebt kein lösliches Barytsalz. *A. S.*

Emulsion (zuweilen Milch, zum Theil Samenmilch, *Lac*) nennt man ein milchähnliches Gemisch von Fett oder Oel (zuweilen von Harz) mit Wasser, das durch ein schleimiges Vehikel, wie Gummi, Traganth, Eiweiss, Eigelb und dergleichen vermittelt worden.

Man unterscheidet eigentliche Oelemulsionen und Samenemulsionen. Jene werden aus Mandelöl, Mohnöl, Ricinusöl oder Olivenöl mit Gummischleim bereitet, und zwar entweder so, dass man das Oel in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren mit dem Pistill dem im Mörser befindlichen Schleim zusetzt, oder indem man gepulvertes

Gummi mit dem Oele mischt, und dann auf einmal so viel Wasser zusetzt, als jenes zu einer richtigen Mucilago erfordert. Das Ganze wird danach so lange gerieben, bis sich alles Gummi aufgelöst hat und die Mischung gleichförmig ist. Das übrige vorgeschriebene Wasser kann alsdann rasch zugesetzt werden, ohne dass eine sofortige Ausscheidung des in der Flüssigkeit suspendirten Oels stattfindet, was bei einer gut zubereiteten Emulsion nicht stattfinden darf. Mandelöl und Mohnöl erfordern ungefähr die Hälfte ihres Gewichts Gummi, bei Ricinusöl genügt $^1/_4$ bis $^3/_8$. Zum Gelingen der Operation ist es wesentlich, dass der Boden und die Wand des Mörsers von vornherein überall mit dem klebrigen Gummischleim benetzt werden, überziehen sie sich mit Oel oder Wasser, so lässt sich jenes nur mit Schwierigkeit gehörig verreiben, man bekommt eine Emulsion, auf deren Oberfläche sich Fettperlen erkennen lassen, die beim Ausgiessen aus dem Mörser in Streifen vom Boden abläuft und schon nach einigen Minuten alles Oel an der Oberfläche abscheidet, wonach das unten stehende Wasser fast klar erscheint. Auch die Form des Mörsers ist von Einfluss. Am geeignetsten scheinen mehr tiefe als flache Mörser mit breitem gut in die Höhlung passendem Pistill. Durch blosses Schütteln von Oel und Schleim im Glase erhält man keine gute Emulsion. Uebrigens ist auch eine zu grosse Verdünnung mit Wasser so wie Zusatz von Salzen der Haltbarkeit der Emulsionen nachtheilig. Bei Mischung von *Liquor ammonii anisatus* mit Oelemulsionen bildet das Ammoniak mit dem Oel ein Liniment, eine Art Seife, die sich zur Oberfläche erhebt. Man soll dies vermeiden dadurch, dass man zuförderst das Oel mit dem Liquor mischt und danach erst das Gummi zusetzt.

Wallrathemulsionen macht man am besten mit Eigelb. Der Wallrath wird mit etwas Spiritus zum feinen Pulver gerieben, dann kommt das Eigelb, schliesslich das Wasser hinzu.

Aehnlich verfährt man mit dem Camphor, nur dass man hier auch Gummi anwenden kann. Empfehlenswerth ist es, den Camphor in etwas Oel aufgelöst zur Emulsion zu verwenden.

Zur Bereitung von Samenemulsionen dienen gewöhnlich süsse und bittere Mandeln, Mohn- und Hanfsamen, zuweilen Bilsensamen. Die Samen schliessen diejenigen Substanzen ein, welche zur Darstellung einer Emulsion dienen, nämlich Fett und Schleim oder sonstige sogenannte emulsive Körper. Geschälte Mandeln werden in einem Messing- oder Marmormörser erst vorsichtig zerquetscht, dann setzt man etwas Wasser zu und vollendet die Zerkleinerung durch tüchtiges Stampfen mit dem Pistill, nach und nach Wasser zufügend. Schliesslich wird die Flüssigkeit durch Flanell colirt. Mit den anderen genannten Samen verfährt man in ähnlicher Weise, man kann sie jedoch gleich beim Zerstampfen mit etwas Wasser anfeuchten.

Wenn Lycopodium in wässerigen Mixturen verordnet wird, so muss man dasselbe erst für sich im Mörser unter starkem Druck zerreiben und quetschen, bis es ein gleichsam feuchtes Ansehen bekommt, im andern Fall benetzt es sich gar nicht mit dem Wasser. Letzteres fügt man dann unter dauerndem Reiben hinzu. Ein Abseihen findet hier nicht statt.

Die Harzemulsionen werden meistens aus Gummiharzen, Ammoniakgummi, *Asa foetida*, Myrrhe, Gutti, Galbanum u. s. w. mit Wasser bereitet. Man zerreibt dieselben erst für sich möglichst fein und setzt

dann allmälig das Wasser unter starkem Rühren hinzu. Da diese Körper einen Bestandtheil haben, der die Stelle des Gummis oder Schleims vertritt, so bedarf es eigentlich des Zusatzes eines solchen nicht mehr, wiewohl er mitunter vorgeschrieben wird. Ist die Emulsion fertig, so lässt man eine kurze Zeit sedimentiren und giesst von dem aus den beigemengten Unreinigkeiten der Gummiharze bestehenden Bodensatze ab.

Das Zerreiben der Gummiharze hat besonders in der Sommertemperatur bisweilen seine Schwierigkeit, da sie zusammenbacken; dem abzuhelfen ist vorgeschlagen worden, dieselben mit einigen Tropfen Mandelöl zur Pasta auszustossen und diese dann mit allmälig zugesetztem Wasser zu verarbeiten. Eine andere Methode ist die, dass man die Gummiharze mit dem anderthalbfachen Gewicht Gummischleim ins Wasserbad bringt und nachdem sie erweicht sind durch Reiben mit einem Pistill die Mischung bewerkstelligt.

Terpentin, Terpentinöl, Copaivabalsam werden am besten mit Eigelb verarbeitet; Perubalsam kann nach Art der Oelemulsionen mit Gummischleim verrieben werden. *Wp.*

Emydin nennen Valenciennes und Fremy[1]) einen eiweissartigen in Wasser unlöslichen körnigen Bestandtheil der Schildkröteneier, der 49,4 Proc. Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff, 15,6 Stickstoff, 27,6 Sauerstoff und etwas Phosphor enthält; er löst sich rasch in verdünntem wässerigen Kali, schwillt in Essigsäure an, ohne sich zu lösen, und löst sich in siedender Salzsäure ohne violette Färbung. *Fe.*

Enallochrom, syn. Schillerstoff s. Aesculin (Bd. I, S. 197).

Enargit, $3 Cu_2 S . As S_5$, mit sehr wenig Antimon, Eisen, Zink und Silber nach C. F. Plattner[2]), findet sich in grossen gross- bis grobkörnigen krystallinischen Massen auf dem Gange S. Francisco zu Morococha im Bergwerksdistrict Jauli auf den Cordilleren in Peru. In den Massen sind bisweilen kleine Drusen mit Krystallen, welche, nach Breithaupt[3]) und H. Dauber[4]), orthorhombische sind, ein Prisma $\infty P = 97^0 53'$ mit der Basisfläche oP, einem Längsdoma $P \breve{\infty} = 100^0 58'$ und verschiedenen anderen Gestalten in Combination. Er ist vollkommen spaltbar parallel ∞P, deutlich parallel den Quer- und Längsflächen, hat unebenen Bruch, ist eisenschwarz, undurchsichtig, glänzt lebhaft, nicht vollkommen metallisch, ist spröde, hat die Härte = 3, das specif. Gewicht = 4,36 bis 4,45 und schwarzes Strichpulver. Im Glaskolben erhitzt, decrepetirt er heftig, giebt ein Sublimat von Schwefel und Schwefelarsenik, schmilzt vor dem Löthrohre leicht, Arsenikdämpfe entwickelnd und weissen Beschlag auf der Kohle gebend, zu einer auf Kupfer reagirenden Kugel. In Königswasser ist er löslich und wird von Aetzkali theilweise zersetzt. Ob das von F. A. Genth[5]) beschriebene Mineral aus Brewer's Grube, District Chesterfield in Süd-Carolina identisch damit sei, lässt sich nicht bestimmt sagen. Auch Field[6]) beschrieb unter dem Namen Guayacanit ein

---

[1]) Journ. de chim. et de pharm. [3.] T. XXVI, p. 415; Pharm. Centralbl. 1854, S. 630. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXX, S. 383. — [3]) Ebendas. — [4]) Ebendas. Bd. XCII, S. 237. — [5]) Sillim. Americ. Journ. T. XXIII, 4. 420. — [6]) Ebendas. T. XXVI, p. 52.

Mineral, welches er nach der späteren Analyse[1]) damit vereinigte, während der von W. J. Taylor[2]) analysirte Enargit von Santa-Anna in Neu-Granada nicht zu obiger Formel führte. *K.*

Enceladit, als Species noch zweifelhaft, enthält nach T. S. Hunt[3]) 18,5 Kieselsäure, 13,0 Eisenoxyd, 25,16 Titanoxyd, 13,8 Thonerde, 22,2 Magnesia, 1,3 Kalk, 7,35 Wasser. Er findet sich bei Amity in New-York in weissem magnesiahaltigem Kalkstein, klinorhombische Krystalle bildend, ist schwarz mit bläulichem Strich, hat Wachs- bis Metallglanz, Härte = 3,5 und das specif. Gewicht = 3,188. Im Glaskolben erhitzt giebt er Wasser, wird heller, an der Luft erhitzt ziegelroth, schmilzt nicht und reagirt mit Borax auf Eisen. Von Salzsäure wird er wenig, von erwärmter Schwefelsäure leicht aufgelöst. Später erklärte T. S. Hunt[4]) den Enceladit für zersetzten Warwickit, und J. L. Smith[5]) fand darin die Bestandtheile des Warwickit, Borsäure, Titansäure, Magnesia und Eisenoxydul, ohne dass dadurch die Widersprüche über den Enceladit gelöst sind. *K.*

Enchondrom nennt man in der pathologischen Anatomie isolirte Knorpelgeschwülste, die sich entweder in den Knochen, und zwar im Innern oder an der Oberfläche derselben, oder in Weichtheilen, namentlich in drüsigen Organen entwickeln. Das Enchondrom bildet eine rundliche in der Regel nicht lappige Geschwulst von verschiedener Grösse, die auf dem Durchschnitt zweierlei Bestandtheile zeigt, einen fibrös-häutigen und einen grauen durchscheinenden weichern, einer festen Gallerte oder einem weichen Knorpel ähnlichen. Histologisch charakterisirt sich die fibrös-häutige Masse als Fasergewebe. Die grau durchscheinende aus zelligen Elementen bestehende aber als eigentliches Knorpelgewebe. Beim sogenannten fibrösen Enchondrom liegen grössere Partien von Knorpelzellen zwischen grösseren Partien von Fasergewebe, und es erscheint diese Art von Enchondrom gewissermaassen als eine Combination von Knorpelgeschwulst und Fasergeschwulst.

In chemischer Hinsicht verhält sich das Enchondrom wie gewöhnlicher Knorpel vor der Ossification, d. h. es giebt beim Kochen in der Regel Chondrin. So erhielt J. Müller Chondrin durch Kochen von Enchondrom der Knochen und des Hodens, dagegen erhielt er durch Kochen von einem viel weicheren Enchondrom der Parotis nicht Chondrin, sondern Glutin. *G.-B.*

Endellionit, syn. Bournonit.

Endivie, *Cichorium Endivia.* Die Pflanze enthält, nach Richardson[6]), 92,5 Wasser, 6,1 organische Substanz, 1,4 Asche; letztere besteht in 100 Thln. aus: 37,9 Kali, 12,1 Natron, 12,0 Kalk, 1,8 Magnesia, 6,4 phosphorsaures Eisen, 5,2 Schwefelsäure und 24,6 Kieselsäure.

Endomorphismus nennt Fournet[7]) die Fälle, wo geschichtete Gesteine bei Einwirkung auf plutonische Gesteine eine Veränderung

---

[1]) Sillim. Americ. Journ. T. XXVIII, p. 134. — [2]) Ebendas. T. XXVI, p. 349. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 453. — [4]) Sillim. Americ. Journ. T. XI, p. 352. — [5]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 853. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. LXVII, S. 377. — [7]) Bullet. de la soc. géolog. de France [2.] T. IV, p. 220.

derselben bewirkten. Exomorphismus nennt er die Erscheinung dann, wenn die geschichteten Gesteine dadurch verändert wurden.

Endophacin nennen Valenciennes und Fremy den inneren, Exophacin den äusseren eiweissartigen Bestandtheil aus dem Krystallkörper des Auges der Säugethiere (s. Bd. II, 2, S. 135).

Endosmose, d. i. die Erscheinung der Mischung zweier ungleichartiger Flüssigkeiten durch eine poröse Schweidewand hindurch (s. Diffusion S. 441).

Engelhardit wurde von E. v. Hofmann der in losen Krystallen vorkommende Zirkon aus der Goldwäsche Ilginsk im Tomskischen Gouvernement in Russland genannt.

Engelsüss, *Polypodium vulgare*, die Wurzel dieser Pflanze, durch einen süsslichen Geschmack ausgezeichnet, war früher officinell.

Engelwurzel, syn. Angelica.

Englischblau. Unter diesem Namen kommt ein auf künstlichem Wege nach einem geheim gehaltenen Verfahren dargestelltes Bergblau in den Handel. Zuweilen findet sich unter diesem Namen auch eine Farbe, welche Berlinerblau mit etwas Indigo u. s. w. gemengt ist. In der Kattundruckerei wird als Englischblau auch das Fayenceblau (s. 1. Aufl. Bd. III, S. 40) benutzt.

Englischgelb, ein Name, der zuweilen für das Casslergelb (basisches Chlorblei) gebraucht wird (s. unter Bleichlorid Bd. II, 2, S. 51).

Englischgrün. Unter diesem Namen kommt sowohl ein basisch-kohlensaures Kupfer- als auch manches Schweinfurter-Grün vor.

Englisch-Pflaster, Leimtaffent, *Emplastrum adhaesivum, E. adh. Woodstockii, Court plastre.* Dieses bekannte Mittel, Schnittwunden zu bedecken, ist Taffent, gewöhnlich schwarzer, aber auch rother oder weisser, der auf einer Seite mit einer gleichmässigen Schicht von Leim, gewöhnlich Hausenblase, überzogen ist. Man spannt Taffent in einem Rahm glatt auf, und trägt dann eine dünne warme Hausenblasenlösung (1 Thl. Hausenblase in 12 Thln. Branntwein von 30 bis 32 Proc.) mit einem Pinsel recht gleichmässig auf; nachdem die erste Schicht getrocknet ist, wird eine zweite aufgetragen, und so fort, bis die Leimschicht hinreichend stark und das Seidenzeug mit einer glänzenden Schicht überzogen ist, so dass es angefeuchtet auf der Haut fest anklebt. Gewöhnlich wird der Hausenblasenlösung etwas Benzoëharz, Perubalsam oder irgend ein ätherisches Oel zugesetzt, um ihm etwas Geschmack und Geruch zu geben; jedenfalls ist aber ein stärkerer Zusatz solcher Körper unzweckmässig, weil dann das Pflaster leicht bei Wunden zu reizend einwirkt. Man pinselt daher zuweilen auch nur die Rückseite des Zeuges mit etwas Benzoë- oder Perubalsamtinctur an. *Fe.*

Englischroth. Unter diesem Namen kommt mehr oder weniger reines Eisenoxyd vor, welches seiner Härte wegen zum Schleifen und Poliren von Metallen, besonders Gold oder Silber und auch Stahl,

sowie zum Schärfen von Messern u. dergl. und auch zum Schleifen von Glas dient. Das gewöhnliche Englischroth ist der Rückstand von der Destillation der Schwefelsäure aus Eisenvitriol, unreines Eisenoxyd (*Caput mortuum* s. *Colcothar vitrioli*), das mit Wasser ausgekocht wird zur Entziehung von Schwefelsäure, und dann nöthigenfalls feingeschlämmt wird. Jedes hinreichend dichte und harte Eisenoxyd, zuweilen auch als Pariserroth bezeichnet, ist hier zu gebrauchen, nur darf es natürlich nicht zu körnig sein. Wie Vogel gezeigt hat, ist das durch Glühen von oxalsaurem Eisenoxyd an der Luft erhaltene Englischroth (s. unter Eisenoxyd S. 623) ganz besonders geeignet zum Schleifen und Poliren von Glas, namentlich von optischen Gläsern; ebenso ist es sehr geeignet zum Poliren und Schärfen von Messern (Rasirmessern). *Fe.*

Englisch-Salz, Sal anglicum, syn. krystallisirte schwefelsaure Magnesia (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 548).

Enhydri wurden Wasser einschliessende Chalcedone genannt.

Enodylaldehyd wird zuweilen irriger Weise statt Euodylaldehyd geschrieben (s. d. Art.).

Enosmose s. Endosmose u. Diffusion.

Ens Martis nannten die Alchimisten den sublimirten Eisensalmiak (s. unter Eisenchlorid S. 605).

Ens Veneris nannten manche Alchimisten ein entsprechend dem Eisensalmiak aus dem Rückstand von Kupfervitriol dargestelltes Präparat, unreines Ammonium-Kupferchlorid.

Enstatit, $3\,MgO\,.\,2\,SiO_3$ nach C. v. Hauer[1]). Diese von A. Kenngott aufgestellte Species findet sich in einer dem Serpentin ähnlichen Gebirgsart (Pseudophit) eingewachsen, bildet vierseitig prismatische Krystalle, welche als Combinationen der Quer- und Längsfläche rechtwinklig sind, von Descloizeaux[2]) für orthorhombisch erklärt wurden in Folge optischer Untersuchung. Spaltungsflächen parallel den Quer- und Längsflächen und parallel dem rhombischen Prisma $\infty P = 87$ bis 88^0. Graulich weiss, gelblich, grünlich, glasartiger Perlmutterglanz auf den Spaltungsflächen, matt bis schimmernd auf den Krystallflächen, halb durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, spröde, Härte = 5,5, specif. Gewicht = 3,10 bis 3,13. Vor dem Löthrohre wird er weiss und undurchsichtig, an den Kanten Spuren von Schmelzung zeigend. In Salzsäure ist er unlöslich. Das früher für Skapolith gehaltene Mineral stammt vom Berge Zdjar bei Aloysthal in Mähren. *K.*

Entbinden, Entbindung oder Entwickelung, sind Ausdrücke, welche die Abscheidung von Körpern im gasförmigen Zustand bezeichnen. Entbinden u. s. w. von Kohlensäure durch Zersetzen von Marmor mit Säure. Die hierzu benutzten Apparate sind Entbindungs- oder Entwickelungsapparate; sie sind sehr

[1]) Kenngott, Uebers. 1855, S. 59. — [2]) Compt rend. T. XLII, p. 784.

mannigfacher Art, je nach den verschiedenen zu erreichenden Zwecken (daher auf die einzelnen Artikel zu verweisen).

Entbindungsapparat s. Entbinden.

Entbindungsmoment s. Status nascens, (s. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 193).

Ente, *Anas. Boschas* L. Das Fett dieser Thiere ist gelblich, von eigenthümlichem Geruch, ist bei 12° C. weich und schmilzt bei 25° C., giebt bei einer niederen Temperatur ausgepresst 28 Proc. festes bei 52° C. schmelzendes Fett und 72 Proc. Oel (Braconnot[1]).

Das Blut der Ente gab 1,05 Proc. Asche, der feuchte Blutkuchen hielt 1,3 Proc., das Serum 1,0 Proc. Asche (Enderlin[2]).

Entfärben. Unter dieser Bezeichnung soll hier lediglich die Entfernung fremder färbender organischer Materien aus Flüssigkeiten besprochen werden. Die Zerstörung oder Entfernung der die Gespinnstfasern färbenden Stoffe ist bereits ausführlich in dem Art. Bleichen (Bd. II, 2, S. 37) beschrieben. Die Fällung von Farbstoffen aus ihren Lösungen durch verschiedene Mittel: Thonerde, Bleioxyd, ist in den Art. Färberei, Farbstoffe und Lackfarben nachzusehen.

Im Jahre 1785 machte zuerst Lowitz auf die Fähigkeit der Holzkohle, Flüssigkeiten die färbenden und riechenden Stoffe zu entziehen, aufmerksam. 1793 zeigte Kehl, dass diese Eigenschaft der thierischen Kohle in höherem Grade zukomme. 1810 studirte Figuier diese Eigenschaft genauer. Guillon wandte zuerst die Knochenkohle im Grossen zur Reinigung des Zuckersaftes an (s. Art. Zucker). 1822 wurden die Preisschriften von Payen[3]), Bussy und Defosses über diesen Gegenstand von der Pariser Akademie gekrönt. Später haben sich Warington[4]) und Weppen[5]) namentlich mit der Frage beschäftigt und endlich Stenhouse[6]) eine werthvolle Arbeit darüber veröffentlicht.

Der Stoff, welcher die Kohle liefert, ist insofern durchaus von Bedeutung, als zum Theil davon abhängt, wie fein vertheilt und in welchem Zustande die Kohle erhalten wird, wodurch im Ganzen ihre Fähigkeit, die Farbstoffe aufzunehmen, bedingt wird. Dichte Kohle, wie man dieselbe z. B. aus Zucker erhält, oder Kohks, wie backende Steinkohlen sie liefern, entfärben gar nicht, ebensowenig Graphit. Holzkohle wirkt entfärbend, die von leichten Holzarten im Allgemeinen weniger als die von harten Holzarten, wogegen erstere besser als Entfuselungsmittel wirkt. Russ auch im gereinigten von brenzlichem Oel befreiten Zustand wirkt sehr wenig entfärbend; in geschlossenen Gefässen bei mässiger Hitze bis zur völligen Zerstörung der organischen Theile erhitzte Knochen zeigen eine sehr grosse entfärbende Kraft (s. Art. Beinschwarz Bd. II, 1, S. 767). Zieht man die erdigen Theile durch verdünnte Salzsäure aus und trock-

---

[1]) Annal. de chim. T. XCIII, p. 252. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 338. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. IX, S. 206; auch Bd. XXVII, S. 372, Decolorimeter von Payen. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, S. 356. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 241 u. Bd. LIX, S. 354. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 243; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 148.

net die rückständige kaum 10 Proc. betragende gut ausgewaschene Kohle bei einer 100° C. nicht viel übersteigenden Temperatur, so erhält man eine sehr wirksame Kohle, glüht man diese aber heftig, so verliert sie ihre entfärbende Kraft fast vollständig (Stenhouse). Payen's Angabe, dass von ihrem Gehalt an phosphorsaurem Kalk befreite Knochenkohle bei gleichem Gewicht nur dreimal soviel färbende Materie als die rohe Knochenkohle aufnähme, daher, weil 10 Thle. der letzteren nur 1 Thl. gereinigter Kohle geben, das Entfernen der Knochenerde nur nachtheilig sei, ist nur in dem Fall wahr, wo der Farbstoff Verwandtschaft zu der Knochenerde besitzt, für andere Farbstoffe hat die gereinigte Kohle eine absolut grössere Anziehung als die rohe. Noch wirksamere Kohle als die gereinigte Knochenkohle erhält man, wenn Blut oder auch fettfreie Fleischtheile von Thieren mit Potasche gemengt geglüht werden. Man nimmt auf 4 Thle. Blut 1 Thl. Potasche, verdampft zur Trockne und glüht bei mässiger Hitze in geschlossenen Gefässen, bis sich kein Geruch mehr zeigt, laugt die Masse dann zuerst mit Wasser vollständig aus, und entzieht den Rest der Kalksalze und des Eisens durch Behandlnng mit heisser verdünnter Salzsäure. Würde man die Auslaugung mit Wasser nicht sorgfältig vollenden vor Anwendung von Säure, so würde aus dem durch die Einwirkung der Salzsäure gelösten Eisen mit dem noch nicht ausgewaschenen Cyankalium Chlorkalium und Berlinerblau entstehen, welches sich in der Kohle absetzen und dieselbe verderben müsste.

Die ausgewaschene Thierkohle darf ebenfalls nicht bis zum Glühen erhitzt werden, wenn sie nicht an entfärbender Kraft verlieren soll. Stenhouse empfiehlt statt der kostspieligeren Thierkohle eine künstlich dargestellte poröse Kohle, welche sehr fein gepulvert und in kochenden Flüssigkeiten angewendet werden soll. Er tränkt Holzkohle mit soviel einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde, dass sie 7½ Proc. Thonerde aufnimmt, trocknet und glüht. Darauf pulvert er dieselbe nochmals sehr fein. Sie kann auch zur Entfärbung saurer Flüssigkeiten dienen und wird z. B. zur Entfärbung von Lösungen von Weinstein- und Citronensäure empfohlen, da die Thonerde durch das Glühen so dicht geworden ist, dass sie sich nur noch in concentrirter Schwefelsäure löst. Wohlfeiler stellt man diese Kohle dar, wenn man verkohlte Sägespäne [1]) mit einer Lösung von Thonerde in Schwefelsäure tränkt, wie man beim Erhitzen von Pfeifenthon mit concentrirter Schwefelsäure erhält, in einem solchen Verhältnisse, dass 100 Thle. geglühter Kohle 7½ Proc. Thonerde aufnehmen. Stenhouse führt ferner an, dass man eine sehr wirksame Kohle erhalte, wenn man gepulverte Holzkohle mit soviel einer Lösung von basisch-phosphorsaurem Kalk in Salzsäure tränkt, dass 7½ Thle. des Salzes auf 100 Thle. Kohle kommen. Die eingetrocknete Masse wird geglüht. Sie ist selbstverständlich zur Entfärbung saurer Flüssigkeiten nicht zu brauchen. Bei beiden Kohlenarten soll mehr als 7½ Proc. erdiger Bestandtheile die entfärbende Kraft nicht mehr steigern, geringerer Gehalt aber minder wirksame Kohle liefern. Eine zur Aufnahme mancher Farbstoffe, z. B. dem aus Campecheholz, sehr geeignete Kohle soll man gewinnen, wenn man 1 Thl. Pech schmilzt, mit 2 Thln. dickem Steinkohlentheer versetzt und 7 Thle.

[1]) Halliday, Destillation von Sägespänen zur Gewinnung von Holzessig u. s. w.; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXIV, S. 365.

zu feinem Pulver gelöschten Kalk in der Wärme einrührt; die Masse wird erhitzt und gerührt, bis sie zu einem braunen Pulver geworden, dann in eisernen Tiegeln bis zur gänzlichen Verkohlung geglüht. Die erkaltete Masse wird mit heisser Salzsäure extrahirt, zuletzt mit Wasser vollständig ausgewaschen und stark getrocknet. Sie soll für Campecheholzextract viermal so wirksam sein als die beste gereinigte Thierkohle. Mischt und glüht man Mehl oder Harz mit kohlensaurem Kali, so erhält man ebenfalls eine sehr gut entfärbende Kohle, kohlensaures Natron soll hierbei nicht denselben Dienst wie Kali leisten. Gräger[1]) empfiehlt Horndrehspäne mit $^1/_4$ ihres Gewichtes Potasche, in dreimal soviel Wasser gelöst, einige Tage zu digeriren, dann einzutrocknen, zu glühen, mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit Wasser auszuwaschen.

Braunkohlen vermögen sehr kräftig entfärbende Kohlen zu liefern. Eine Braunkohle, welche im bergfeuchten Zustande 48 Proc. Wasser und 5 Proc. Asche, wovon $^3/_4$ aus Gyps bestehen, enthält, lieferte eine Kohle, welche in entfärbender Kraft für neutrale Indiglösung der gewöhnlichen Knochenkohle kaum nachstand, dies war jedoch nur der Fall in so ausgezeichnetem Grade, wenn die Braunkohle im geschlossenen Gefässe nicht heftig geglüht wurde, sondern wenn man die Verkohlung durch einen über 400° C. überhitzten Strom Wasserdampf bewirkte, während man das Gefäss von aussen zuletzt nicht viel stärker erhitzte. In einem eisernen Topf zwischen Kohlen rasch und stark ausgeglühte Braunkohle entfärbte kaum halbsogut (Varrentrapp). Maumené[2]) empfiehlt verkohlte Braunkohle als Ersatz für Knochenkohle in der Zuckerfabrication.

Es ist besonders bemerkenswerth, dass verschiedene Kohlenarten verschiedene Farbstoffe besonders leicht aufnehmen.

So entfärbt z. B. eine Kohlenart Indiglösung besser als Campecheextract oder Melasse oder Weinsäure, während eine andere Kohlenart Melasse besser als Campecheholz-Farbstoff oder Indiglösung entfärbt u. s. w. Wenn ferner gereinigte Thierkohle oder mit Theer bereitete reine Kohle, thonerdehaltige Kohle und Beinschwarz jede für sich mit Campecheholzextract gekocht werden, bis sie mit Farbstoff gesättigt sind, und man dann dieselben auf einem Filter mit verdünntem Ammoniak übergiesst, so erhält man von der thonerdehaltigen Kohle eine strohgelbe, von dem Beinschwarz eine dunkler gefärbte, von der reinen Kohle eine so dunkel wie Tinte gefärbte Flüssigkeit, zum Beweis, dass in den ersteren der Farbstoff durch die Thonerde chemisch gebunden, auch von dem basisch phosphorsauren Kalk fixirt, in der reinen Kohle nur durch die Flächenanziehung zurückgehalten wurde. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass saure und neutrale Lösungen in der Regel leichter durch gereinigte Thierkohle entfärbt werden, als alkalisch reagirende.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass viele einfache und zusammengesetzte Körper, wenn sie sich in einem geeigneten Zustand der Vertheilung befinden, die Eigenschaft haben, Flüssigkeiten zu entfärben; man schreibt dies in der Regel einer chemischen Wirkung zu, aber

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXV, S. 398.

[2]) Rep. of pat. invent. 1854, S. 472 und Compt. rend. de l'acad. 1854, Nr. 17; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 382.

frisch gefällter Schwefel, durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoff dargestelltes Eisen, ziehen auch manche Farbstoffe mit Begierde an, ohne dass man eigentlich eine chemische Wirkung nachweisen kann, und dieselben Farbstoffe werden bisweilen durch Metalle, Oxyde, Salze gleichgut absorbirt, bald werden sie von einem neutralen Niederschlag leicht, von einem zweiten fast gar nicht aus der Flüssigkeit angezogen, während derselbe Niederschlag andere Farbstoffe sehr gut bindet. Filhol hat folgende Tabelle aufgestellt, wobei das Entfärbungsvermögen der mit Salzsäure extrahirten Thierkohle = 100 angenommen ist.

	Lackmustinctur	Indigschwefels. Natron
Kohle	100	100
Reines Eisenoxydhydrat	128,90	1,97
Thonerde	116	9,91
Phosphorsaurer Kalk	109	1,97
Eisen durch Wasserstoff reduc.	95,33	100
Schwefel, gefällter	26,67	0
Braunstein	88,90	13,80
Indigo	80	13,50
Zinkoxyd	80	6,55
Zinnoxyd	70,40	0
Antimonsäure	66,66	1,97
Chromsaures Bleioxyd	70,40	2,92
Bleiglätte	66,66	3,85
Natürliches Schwefelantimon	59,25	0
Schwefelsaures Bleioxyd	50	13,80
Kupferoxyd	26,67	0
Calomel	22,22	0
Schwefelsaurer Baryt, künstl.	50	0
Schwefelblei, künstliches	130	16,67.

In der Praxis der Laboratorien findet namentlich Schwefelblei und Thonerdehydrat im Moment der Ausscheidung aus Lösungen eine häufige Anwendung als Entfärbungsmittel, besonders dann, wenn man die thierische Kohle nicht anwenden kann wegen ihrer Eigenschaft, auch andere Substanzen als Farbstoffe, z. B. die organischen Basen, aus ihren Lösungen aufzunehmen, oder wenn man z. B. Bleisalze mit organischer Säure in gefärbten Lösungen hat, und durch Schwefelwasserstoff das Blei von der Säure trennt, wobei fast stets alle färbende Materie mit niedergeschlagen wird.

Pirel's [1]) Angaben über die entfärbenden Eigenschaften der Brotkrume, des Stärkmehls, der geronnenen Milch u. s. w. sind ohne Interesse.

Das Entfärbungsvermögen der Thierkohle ist von besonderer Wichtigkeit bei der Rübenzuckerfabrikation und der Zuckerraffinerie (s. unter Zucker). *V.*

Entfuseln. Es ist eine wichtige Aufgabe der Branntweinbrennerei und Spiritusfabrication, den Spiritus von den bei der Gährung gleichzeitig entstehenden Fuselölen zu reinigen. In der grossen Praxis wird es selten vollständig erreicht. Durch blosse Destillation gelingt es nicht, obwohl die Siedepunkte des Alkohols und des gewöhnlichen Fuselöls sehr weit auseinander liegen, indem der Alkohol bei 79° C., das Fuselöl bei 132° C. siedet. Verdünnt man den Spiritus mit Wasser, fängt nur den zuerst bei mässiger Temperatur übergehenden starken

[1]) Moniteur industr. 1843; Dingler's polyt. Journ. Bd. XCI, S. 167.

Spiritus für sich auf, und wiederholt dasselbe Verfahren mehrmals, so erhält man, jedoch mit grossen Kosten und Verlust, ein ziemlich zufriedenstellendes Resultat. Hiernach ist es klar, dass die neueren Apparate der Spiritusfabrication, besonders die nach französischer Construction (s. Art. Spiritus, Bd. VIII, S. 147), ein nur wenig Fuselöl enthaltendes Destillat liefern müssen, da die leichter condensirbaren Dämpfe des Wassers und des Fuselöls immer wieder in die Blase zurücklaufen, während die bei niedrigerer Temperatur gasförmig bleibenden Alkoholdämpfe bis in das Kühlrohr gelangen. Aber etwas Wasser- und Fuselöldampf bleibt in dem Spiritusdampf vertheilt und wird erst mit diesem condensirt. Will man den Spiritus vollkommen fuselfrei erhalten, so muss er auch dann noch mit Wasser verdünnt und mit gröblich gepulverter aschenfreier frisch ausgeglühter Holzkohle digerirt, abgegossen und rectificirt werden.

Um mit möglichst wenig Kohle den Spiritus vollständig zu entfuseln, wendet man eine Reihe von mit Kohle gefüllten terassenförmig aufgestellten Fässern an, in denen der Spiritus von einem zum anderen tieferstehenden fliesst. Man setzt stets ein neues mit frischer Kohle gefülltes Fass vor, sobald die Kohle des ersten Fasses kein Fuselöl mehr aufzunehmen vermag. Dieses entfernt man und stellt jedes Fass um eine Stufe höher. Die Kohlen müssen, um möglichst kräftig zu wirken, frisch ausgeglüht, und dann in gut verschlossenen Gefässen erstickt werden [1]). Man verwandelt sie in Pulver in rotirenden Fässern, in welche man nebst der Kohle einige eiserne Kugeln gebracht hat. Will man den Spiritus nicht mehr rectificiren, nachdem er über die Kohlen gegangen ist, so müssen die gröblich gepulverten Kohlen von dem feinen Pulver getrennt und durch Auswaschen mit Wasser von aller Asche befreit sein. Lüdersdorff giebt nach angestellten Versuchen an, dass man, um 1 Quart (= 1,14 Liter) Spiritus von 80 Proc. Tralles von Fuselöl zu befreien, folgende Quantitäten verschiedener Kohlensorten bedarf.

	Kartoffelspiritus	Getreidespiritus	
Lindenkohle	$1\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{4}$	Loth.
Fichtenkohle	$1\frac{7}{8}$	$2\frac{3}{4}$	»
Birkenkohle	$2\frac{1}{2}$	$3\frac{3}{4}$	»
Weidenkohle	$3\frac{7}{8}$	5	»
Eichenkohle	$4\frac{3}{8}$	8	»
Knochenkohle	10	14	»

Diese Zahlen sind selbstverständlich nur ungefähre Verhältnisszahlen für das Entfuselungsvermögen der einzelnen Kohlearten; man müsste für genauere Resultate gleiche Deplacirungsapparate mit gewogenen Mengen der verschiedenen Kohlearten gleich hoch anfüllen und darauf die Menge des entfuselten Spiritus berechnen. Da es aber sehr schwer ist, kleine Mengen von Fuselöl im Spiritus zu erkennen (s. unten), so ist es sehr schwer anzugeben, wann die ablaufenden Spiritusproben nicht mehr ganz entfuselt sind.

In der Praxis wird die kalte Behandlung des Spiritus mit Kohle selten ausgeführt, weil viel Spiritus in der Kohle zurückbleibt, beim Umfüllen der mit Spiritus getränkten Kohle in Destillirapparate leicht viel Spiritus sich verflüchtigt und die Operation Zeit kostet. Man pflegt daher dem Spiritus in den Rectificationsapparaten Kohle zuzusetzen,

---

[1]) Dorner, Dingler's polyt. Journ. Bd. XC, S. 369.

was aber ein schlechtes Verfahren ist, bei dem nie fuselfreier Spiritus gewonnen wird, höchstens die zu allererst übergehenden Antheile, oder man lässt die Spiritusdämpfe durch mit Kohle gefüllte Apparate streichen [1]), bevor man sie condensirt. Man kann zu dem Zwecke die oberen Becken des Pistorius'schen Destillirapparates so einrichten, dass man dieselbe beliebig mit Kohlen anfüllen kann (Pistorius'scher Entfuselungsapparat).

Vielerlei Vorschläge, zugleich mit der Kohle andere chemisch auf das Fuselöl wirkende Substanzen anzuwenden, oder solche nach der Entfuselung und vor der Rectification oder auch ganz allein zu benutzen, sind gemacht worden, meist mit nicht sehr befriedigendem Erfolg.

Peters [2]) bringt zwischen die in einem Fasse enthaltene Kohle eine Lage feingepulverten Braunsteins zwischen zwei Flanelltücher, Hourier [3]) wendet Kohle mit ihrem halben Gewicht zu Pulver gelöschten Kalk an, beide bei kalter Digestion; Zalhau [4]) Seifensiederlauge und Holzkohle. Sehr allgemein üblich ist der Zusatz von Chlorkalklösung [5]) zu dem mit Kohle entfuselten Spiritus vor der Rectification (1 Pfund gesättigter Chlorkalklösung auf 150 Liter Spiritus [6]). Weniger bekannt ist, dass man mit $^1/_3$ der Chlorkalklösung ausreicht, wenn man, nachdem dieselbe zugemischt ist, eine entsprechende Menge Chlorzink zusetzt [7]). Stein [8]) lässt die Spiritusdämpfe durch ein Gemisch aus 2 Thln. Chlorcalcium und 1 Thl. Holzkohle streichen, um sie gleichzeitig zu entfuseln und zu entwässern. Knop [9]) versetzt den Spiritus mit einer durch Aetzkali gefällten Lösung von Kupfervitriol, giebt einen Ueberschuss von Aetzkali hinzu, und digerirt einige Zeit damit, wobei sich Kupferoxydul bildet.

Die alleinige Anwendung von Kalk (Ficinus), von kaustischem Kali (Göbel) sowie von concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure, auch Salzsäure, wird wohl nirgends mehr im Grossen in Anwendung gebracht, denn erstere sind wenig wirksam, letztere erzeugen Aetherarten, die dem Spiritus einen eigenthümlich nicht gewünschten Geruch ertheilen, der nur schlecht den Fuselgeruch verdeckt, aber das Fuselöl wird dadurch nicht völlig zerstört.

Hünefeld [10]) wandte mangansaures Kali (*Chamaeleon minerale*) an, aber es wirkt nicht allein auf das Fuselöl, sondern ebensoviel auf den Alkohol, wie auch Chlorkalk, wodurch ein Spiritus von wenig angenehmem Geruch entsteht.

Milch [11]) ist schon vor langer Zeit als Entfuselungsmittel empfohlen worden, ihrem Fettgehalt muss wohl die Wirkung zugeschrieben werden. In neuerer Zeit hat Breton [12]) angegeben, dass wenn man Olivenöl

---

[1]) Tottie, London journ. of arts 1848, S. 177; Dingler's polyt. Journ. Bd. CX, S. 339. — Falkmann, Schubarth's techn. Chem. Bd. III, S. 585, 4. Aufl. Berlin. — Stein, polyt. Centralbl. 1855, S. 69; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 429. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 79; Liebig u. Kopp Jahresber. 1847, S. 1111. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXVI, S. 68. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. C, S. 80. — [5]) Zeise, Annal. d. l'ind. nat. et étrang. T. XV, p. 282. — Chrysellus, Erdm. Journ. f. techn. Chem. Bd. XII, S. 235 u. 351; Bd. XIII, S. 287. — [6]) Siemens, Suppl. zu Prechtel's techn. Encyclop. v. Karmarsch Bd. II, S. 60, Stuttgart 1859. — [7]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 378. — [8]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 429. — [9]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 687; Liebig u. Kopp Jahresber. 1847, S. 1111. — [10]) Erdm. Journ. f. techn. Chem. Bd. XI, S. 527. — [11]) Erdm. Journ. f. techn. Chem. Bd. XV, S. 369. — [12]) Moniteur industr. 1858, S. 2308; Dingler's polyt. Journ. Bd. CL, S. 424.

mit fuselölhaltigem Spiritus schüttelt, jenes fette Oel alles Fuselöl aufnimmt, in der Ruhe sich abscheidet und durch Filtration getrennt werden kann. Er schreibt vor, um die Operation im Grossen vortheilhaft anwenden zu können, gepulverten Bimsstein schwach mit Oel zu tränken und durch eine solche Schicht den Spiritus zu filtriren. Ist das Oel im Bimsstein mit Fuselöl gesättigt, so unterbricht man die Filtration und leitet durch den Bimsstein Wasserdampf von 2 bis 3 Atmosphären Druck. Hierin verflüchtigt sich alles Fuselöl und der fettes Oel enthaltende Bimsstein bleibt zu neuer Entfuselung geschickt zurück. Nach Kletzinsky [1]) ist gute Sodaseife, welche man in Spiritus löst, im Stande, 20 Proc. ihres Gewichtes Fuselöl zurückzuhalten, wenn man den Spiritus abdestillirt, der dabei völlig fuselfrei übergehen soll. 4 Pfund Seife auf 1 preuss. Eimer (ungefähr = 69 Liter) des fuselhaltigsten Lutters sollen genügen und es dabei gleichgültig sein, wie alkoholreich der Spiritus ist. Am besten eignet sich Seife aus der Oelsäure der Stearinsäurefabriken mit Soda bereitet. Sie kann durch Destillation mit Wasserdampf bei höherer Temperatur als 100° C. ganz von dem Fuselöl befreit und auf diese Weise stets wieder zur Entfuselung neuer Mengen unreinen Spiritus tauglich erhalten werden. Endlich behauptet Vandevelde [2]), dass wenn man Branntwein auf 15° C. abkühle, er gar kein Fuselöl mehr aufgelöst enthalte, und dass letzteres sich vollständig absetze. Man soll dann den Branntwein davon abziehen oder filtriren und rectificiren. Diese Behauptung bedarf sehr der Bestätigung.

Man erkennt den Fuselgehalt des Spiritus am besten, wenn man den Spiritus langsam abdunsten lässt, so dass der Alkoholgeruch nicht mehr den Fuselgeruch verdeckt. Zu dem Zwecke giesst man Spiritus auf die Hände und reibt, bis der Spiritusgeruch fast ganz verschwunden, oder man schwenkt ein Glas mit dem Spiritus aus und lässt solange stehen, bis der Spiritus verdampft ist. In beiden Fällen bleibt das viel schwerer flüchtige Fuselöl zurück. Auch wenn man den Spiritus mit warmem Wasser verdünnt, riecht man leicht das Fuselöl. Die Probe, dass Silbersolution durch fuselhaltigen Spiritus getrübt wird, ist sehr unzuverlässig, weil die Trübung von so sehr vielen anderen Ursachen herrühren kann. Stein [3]) lässt den zu untersuchenden Alkohol in einem grossen Glase von porösem trockenem Chlorcalcium aufsaugen, und dann längere Zeit lose bedeckt stehen. Der Fuselgeruch zeigt sich nach ein paar Stunden am deutlichsten. *V.*

Entglasen s. unter Glas (s. 1. Aufl. Bd. III, S. 523).

Entomaderm. Wenig gebräuchliches Synonym für Chitin.

Entsäuerung, ein nicht mehr gebräuchlicher Ausdruck (statt Entsauerstoffung) für Desoxydation oder Desoxygenation. Jetzt würde man unter Entsäuern eher das Aufheben der sauren Reaction durch Neutralisiren mit Basen verstehen.

Entschälen der Seide, Degummiren, *degommage, boiling of the gum.* Der Coconfaden besteht bekanntlich aus zwei getrennten

---

[1]) Stamm's neueste Erf. 1858, Nr. 15; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 150. — [2]) Armengaud, Génie industr. 1860, Juillet S. 60; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 240. — [3]) Polytechn. Centralbl. 1859, S. 1627; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLV, S. 159.

dünnen cylindrischen Theilen, den beiden Spinnöffnungen entsprechend, welche sich unter der Mundhöhle der Seidenraupe befinden. Beim Erstarren der Seidensubstanz kleben die beiden Cylinder zusammen und bilden den Faden von elliptischem oder 8-förmigem oder unregelmässigem, jedenfalls nicht kreisrundem Querschnitt. Der Coconfaden greift sich vermöge dieser seiner Entstehungsweise rauh, stellenweise scharf an und ist hart, weil die einhüllenden das Zusammenkleben bewirkenden Substanzen es sind.

Ueber die Natur und Menge dieser ist noch nicht volles Licht verbreitet. Es ist möglich, dass das Thier eine ganz gleichartige zähe Masse abscheidet, und dass beim Erstarren derselben die oberflächlich gelegenen Theile sich so verändern, dass sie sich gegen Reagentien anders verhalten als der innere unter dem Namen Seidenfaserstoff, Seidenfibroin, unterschiedene Körper. Sei dem wie ihm wolle, durch Einwirkung verschiedener Lösungsmittel ist man dahin gelangt, verschiedene Materien abzuscheiden (s. Mulder's Untersuchung unter Seide 1. Aufl. Bd. VII, S. 743).

Was Mulder als Seidengallerte, Eiweissstoff und Wachsstoff (?) bezeichnet, führt aus früherer Zeit unter den Technikern den Namen „Gummi" auch Seidenfirniss oder Seidenkleber.

Die Absicht des Degummirens oder Entschälens ist diese einhüllenden harten Theile zu entfernen. Vollkommen entschälte Seide greift sich weich, welk an. Es ist in dieser der Coconfaden in seine zwei Hälften getrennt, weil das Klebmittel beseitigt ist.

Weil mit seiner Entfernung aber wesentlich an Gewicht der Seide verloren geht, war es das Bestreben der Technik, der Seide möglichste Weichheit und Lockerung und dadurch grössere Zugänglichkeit für die Pigmente zu geben, ohne ihr zu viel an Gewicht zu nehmen. So gestalteten sich zwei Verfahrensarten, von welchen das eine ein vollständiges Entschälen, das andere nur ein theilweises erreicht. Das erstere nennen die Seidenfärber Abkochen, das andere Soupliren, ein Name, der ohne eine bekannte Uebersetzung im Deutschen geblieben ist.

Die wesentlichsten Hülfsmittel beim Entschälen sind heisses Wasser und Seifenlösungen. Es hat sich, nicht bloss der Ersparniss an Seife wegen, sondern auch wegen der Bildung von Kalkseife, die sich auf die Faser stellenweise niederschlägt und das Färben erschwert, als nothwendig erwiesen, möglichst weiches Wasser zum Entschälen zu nehmen. In beiden Verfahrensarten ist zu unterscheiden, ob mit der Operation des Weichmachens zugleich die des Bleichens verbunden werden soll; verschieden ist also das Verfahren für weisse und gelbe Seide, und für letztere wieder, je nachdem sie für ganz helle Farben, wozu vorgängiges Bleichen nöthig ist, oder für minder klare Farben, die die noch etwas gelbliche Unterlage ohne Nachtheil der Nuance ertragen, bestimmt ist.

Beim Abkochen, Lindmachen der Seide, wird in neuer Zeit eine Ersparung, namentlich an Brennmaterial aber auch an Seife erzielt durch Einhängen in einen verschlossenen mit Ventilen versehenen eisernen liegenden Cylinder, in welchen einige Zeit lang Dampf von etwa 105° C. geleitet wird.

Die Rohseide wird zu diesem Zweck auf einem lauen Seifenbade (25 Marseillerseife für 100 Seide) einige Zeit umgezogen, dann ausgerungen, nochmals durch eine verdünnte Seifenbrühe (2 Seife auf

100 Thle. Seide) genommen und die Strähne enge in den Dampfkasten gehängt, worin sie noch mit wenig Seifenlösung übergossen werden. Man lässt etwa eine halbe Stunde lang Dampf einströmen und kehrt dann das untere der Strähne nach oben, um ebenso lange in dieser Lage Dampf auf sie einwirken zu lassen; es tropft bei dieser Behandlung Swinterbrühe, das ist der Seidenfirniss in Seifenwasser gelöst, nieder. Die Strähne werden nun herausgenommen, gespült und abgerungen. Für weiss ist hier das Schwefeln einzuschalten.

Viele Seidenfärber haben nicht den Dampfkasten. Für Weiss wird die Seide zuerst durch ein schon gebrauchtes Seifenbad wiederholt umgezogen, dann auf ein verdünntes Seifenbad (2 Thle. Seife auf 100 Thle. Seide) gebracht, und nun zum eigentlichen Abkochen geschritten. Die Strähne werden zu diesem Zweck an Schnüre in Bündel gefasst, und diese in Leinsäcke eingenäht in den Kessel gegeben. Hierin befindet sich das nöthige etwa 60° C. warme Wasser, um die Strähne untergetaucht zu halten, und auf das Seidengewicht 25 Proc. Seife. Es wird nun unter vielfachem Niederdrücken der Säcke erwärmt und etwa 3 Stunden lang gekocht. Nach dem Herausnehmen wird in lauem Wasser gespült und dann geschwefelt.

Der sogenannte gelbe oder ordinäre Sutt wird mit weniger Sorgfalt ausgeführt. Die Seidensträhne, durch Schnüre in Bündel vereinigt, werden in eine Kufe gebracht, worin sich Seifenbrühe befindet, die schon gebraucht war. Hierin bleiben sie ½ Stunde liegen und werden dann in Säcke eingepakt und wie im vorigen Falle 3 Stunden gekocht. Das Seifenbad, worin dies geschieht, besteht meist ebenfalls aus schon gebrauchter Seifenbrühe, welcher noch etwas frische Seife zugegeben wird. Die gekochte Seide wird leicht abgerungen und mit der noch anhängenden Seife einige Zeit, oft 2 bis 3 Tage, liegen gelassen, vollkommen abgespült erst wenn sie gefärbt werden soll.

Souple Micuit. Gelbe Seide, die für Weiss bestimmt ist, wird in ein Seifenbad (von 10 Proc. Seife auf das Seidengewicht), dem 2½ Pfd. krystallisirte Soda für den Centner Seide beigemischt sind, gehängt, und ¼ Stunde lang darin gespült, dann abgerungen. Hier wird nun die sogenannte Bleiche (s. Bleichen der Seide Bd. II, 2, S. 48) mit Salpetersäure und Salzsäure eingeschaltet. Aus dieser Flüssigkeit herausgenommen, muss sie durch mehrere Bäder in kaltem Wasser und dann in ganz schwacher kalter Sodalösung zuerst von jeder Spur Säure befreit werden, und wird nun wie zu Anfang ¼ Stunde lang in einem mit etwas Soda versetzten Seifenbade umgezogen und abgerungen. Es erfolgen dann verschiedene Schwefelungen in Schwefelkasten (s. Bleichen) und nun noch ein Bad von 60° bis 70° C., dem etwas flüssige schweflige Säure und zuweilen — wofür indess kein plausibler Grund bekannt zu sein scheint — etwas Bittersalz zugesetzt ist. Man führt die Seide je nach ihrer Qualität ½ bis 1½ Stunden in diesem Bade herum, spült dann in lauwarmem Wasser, ringt sie ab, und setzt sie nochmals der Einwirkung schwefligsauren Gases aus.

Ist weisse Seide zu soupliren, so fallen die ersten Operationen, d. h. das erste Seifen-Sodabad, die saure Bleiche und das Abspülen in kalter Sodalösung weg, man beginnt mit dem Umspülen in einem mit Soda versetzten Seifenbade, schwefelt, und zwar mehr oder minder vollständig je nach der Farbe, für welche die behandelte Seidenpartie bestimmt ist, und setzt sie dann dem heissen Bade, das schweflige

Säure und Bittersalz enthält, aus, behandelt mit einem Worte sie im Uebrigen, wie beim Soupliren der gelben Seide geschieht. *By.*

Entwickeln s. Entbinden.

Entzündungshaut, Entzündungskruste, syn. *Crusta inflammatoria* (s. Bd. II, 3, S. 231).

Enzian s. Gentiana.

Enzianbitter syn. Gentianin u. Gentisin.

Eoïdin, nach Kerndt der rothe Farbstoff der Spargeln (s. Chrysoïdin Bd. II, 3, S. 14).

Ephesit, nach L. Smith[1]) 30,8 Kieselsäure, 57,2 Thonerde, 4,4 Natron, 2,0 Kalk, 1,2 Eisenoxydul und 3,1 Wasser enthaltend, ist ein weisses perlmutterartig glänzendes blätteriges in der Richtung der Lamellen spaltbares Mineral von Gunnich Dagh in der Nähe des alten Ephesus in Kleinasien, woselbst es mit Smirgel vorkommt und auf Magneteisenerz sitzt. Es ritzt leicht das Glas, hat das specif. Gewicht = 3,15 bis 3,20, wird vor dem Löthrohre weiss und matt, ohne zu schmelzen. *K.*

Epheu, *Hedera Helix* L. Der Samen dieser Pflanze, der früher als Brech- und Purgirmittel gebraucht wurde, enthält, nach Chevallier[2]) und Vandamme's Angaben, einen basischen Körper, den sie Hederin nannten, dessen Existenz und Natur jedoch problematisch ist. Landerer[3]) erhielt durch Ausziehen des Samens mit wässeriger Salzsäure und Fällen der Lösung mit Alkalien einen in Weingeist löslichen, sonst nicht näher untersuchten gelblichen Niederschlag, der sehr bitter schmeckt, noch stärker nach Zusatz von Säuren. Posselt[4]) fand in dem Samen eine dem Emulsin ähnliche stickstoffenthaltende Substanz, dann Fett, zwei eigenthümliche Säuren, Zucker, Pektin und Aschenbestandtheile. Aether zieht aus frischem Epheusamen ein grünes Oel und ein flüssiges Fett; durch dessen Verseifung eine Fettsäure erhalten ward, die bei 30° C. schmilzt und deren Silbersalz 27,5 Proc. Silber enthielt.

Aus dem mit Aether erschöpften Samen zieht siedender Alkohol Hederinsäure, die in weissen Nadeln krystallisirt, sich in Alkohol löst, aber nicht in Wasser oder in Aether; die bei 100° C. getrocknete Säure enthielt 66,5 Kohlenstoff und 9,4 Wasserstoff (entsprechend $C_{18}H_{15}O_5$); sie war noch verunreinigt durch eine zweite Säure, welche sich aus dem mit Wasser und Alkohol erschöpften Epheusamen durch Essigsäure ausziehen lässt, die mit den Alkalien lösliche, mit Baryt und Blei unlösliche gelbe Salze giebt, und beim Erwärmen Silbersalze und Quecksilberoxydulsalze reducirt.

Landerer giebt an, dass die Samen auch einen Bitterstoff enthalten. An den Epheustämmen findet sich zuweilen ein Harz, das sich grösstentheils in Weingeist, zum Theil auch in Wasser löst, und bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel giebt (Landerer). *Fe.*

---

[1]) Annal. des min. T. XVIII, p. 294. — [2]) Journ. de chim. méd. 1840 T. XVI. Octb. — [3]) Buchn. Repert. Bd. CVI, S. 340. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 62.

Epheuharz s. unter Epheu.

Epibromhydrin, Bromwasserstoff-Glycerid (s. unter Bromhydrin Bd. II, 2, S. 474) ist nach Reboul[1]) Einfach-Bromwasserstoff-Glycidäther.

Epichlorhydrin, Chlorwasserstoff-Glycerid nach Berthelet[2]) ist nach Réboul[3]) Einfach-Chlorwasserstoff-Glycidäther.

Epichlorit, enthält nach C. Rammelsberg[4]) 40,9 Procent Kieselsäure, 10,3 Thonerde, 8,7 Eisenoxyd, 8,9 Eisenoxydul, 20,0 Magnesia, 0,7 Kalk, 10,2 Wasser, und findet sich im Riefensbeck nahe bei Neustadt am Harz in einem dunkel lauchgrünem serpentinartigen Gestein, dasselbe nach allen Richtungen durchziehend. Er ist gerade- und krummstrahlig, stenglig abgesondert, theilt sich leicht in feine nadelartige Stengel, ist dunkel lauchgrün, wachsglänzend, in dünnen Stengeln durchscheinend, hat weissen oder grünlichen Strich, die Härte = 2,0 bis 2,5, das specif. Gewicht = 2,76. Im Kolben giebt er Wasser, schmilzt vor dem Löthrohre sehr schwer, zeigt mit Flüssen Kiesel- und Eisenreaction und wird von Salzsäure wenig angegriffen.
K.

Epidermis, Oberhaut[5]) nennt man ein aus zelligen Gebilden bestehendes Gewebe, welches in Schichten von wechselnder Dicke die Oberfläche des thierischen Körpers überkleidet. Dieser Ueberzug an der Aussenseite des Leibes, auf der Haut mit ihren Einsackungen führt im engeren Sinne den Namen Epidermis, während der histologisch damit völlig übereinstimmende Ueberzug der mit der äusseren Haut communicirenden Schleimhäute gewöhnlich Epithelium genannt wird. Das Gewebe der Epidermis ist gefäss- und nervenlos, und besteht wenigstens bei allen Wirbelthieren aus sehr zahlreichen Lagen von Zellen, welche in zwei Hauptschichten abgetheilt werden können: in eine untere oder Schleimschicht (*Reta Malpighi*), welche aus weichen mit Flüssigkeit erfüllten Bläschen besteht, und eine obere ältere Schicht, die Schicht der Hornplättchen, aus platten Zellen mit beinahe ganz eingetrocknetem Inhalt bestehend, und von weit grösserer physikalischer und chemischer Widerstandsfähigkeit. Nach ihrer Gestalt führen die zelligen Elemente der Epidermis und des Epitheliums, kernhaltige Zellen von sehr verschiedener Grösse (etwa von 0,00333 bis 0,025'''), die Namen: Pflaster- oder Plattenepithelien, Cylinderepithelien und Flimmerepithelien. Erstere sind die verbreitetsten, und namentlich auf der eigentlichen Epidermis allein vorkommenden.

Die chemische Grundlage der Epidermis ist, wie auch die aller übrigen Horngewebe das sogenannte Keratin, welches aber chemisch rein noch keineswegs dargestellt ist. Man versteht unter dieser Bezeichnung vielmehr nur das, was von den sogenannten Horngeweben

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VI, p. 32. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 299; T. LII, p. 433. — [3]) Ibid. T. LX, p. 17. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXXVII, S. 237.

[5]) Schlossberger, Erster Vers. einer allgem. vergleich. Thierchem. S. 274 u. ff. — Mulder, Versuch einer allgem. phys. Chem. S. 503 u. 548. — Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL. S. 54. — Schlossberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 342. — Kemp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 117. — v. Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 49. — John, Chem. Schrift. Bd. VI, S. 95.

nach der Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether unlöslich zurückbleibt; allerdings aber zeigt sich, wie wir später anführen werden, dieser unlösliche Rückstand bei allen bisher untersuchten Horngeweben von sehr ähnlicher Zusammensetzung. Demungeachtet aber ergiebt sich aus den mikrochemischen Reactionen des Gewebes mit Bestimmtheit, dass dasselbe ein Gemenge verschiedener Substanzen sein muss, denn aus dem mikrochemischen Verhalten der Epithelialzellen geht unzweifelhaft hervor, dass den Zellenmembranen, den Kernen, dem körnigen Zelleninhalte, und endlich allen diesen Gebilden bei verschiedenem Alter derselben chemisch differente Materialien entsprechen. Diese verschiedenen chemischen einander sicherlich ziemlich nahe stehenden Bestandtheile der Zellen zu isoliren, ist aber bisher leider nicht gelungen. Was über das chemische Verhalten der Oberhaut als solcher festgestellt ist, wäre etwa Folgendes: Abgesehen von den die Oberhaut meist durchtränkenden Bestandtheilen des Schweisses und der Transpiration nimmt kaltes Wasser daraus so gut wie nichts auf; nur aus der jüngeren Schleimschicht scheint nach einigen Versuchen kaltes Wasser eine Spur eines löslichen Albuminats auszuziehen. Auch kochendes Wasser lässt den grössten Theil davon ungelöst, wird aber das Kochen längere Zeit fortgesetzt oder mit überhitztem Wasserdampfe im Papin'schen Topfe vorgenommen, so werden kleine Mengen extractartiger Materien aufgenommen, das Meiste bleibt aber auch hier mit Ausnahme einiger Erweichung und Auflockerung ungelöst. Mulder giebt an, dass die Oberhaut beim Kochen mit Wasser an letzteres 5 Proc. einer leimgebenden Substanz abtrete, meint aber selbst, dass dieselbe dem eigentlichen Gewebe als solchem wahrscheinlich fremd sei. — In Alkohol und Aether ist das Gewebe der Oberhaut, abgesehen von den daran gewöhnlich haftenden Fettspuren, völlig unlöslich. — Essigsäure ist ebenfalls so gut wie ohne Einwirkung. Von concentrirter Schwefelsäure und von kaustischen Alkalien wird die Oberhaut leicht aufgelöst; daher die Eigenschaft dieser Stoffe, in Berührung mit der Haut ein fettiges Gefühl hervorzubringen. Bei der Behandlung mit Alkalien bleibt indessen ein Wenig unaufgelöst zurück, selbst nach mehrtägiger Digestion. Die alkalische Auflösung giebt, mit Essigsäure versetzt, einen weissen Niederschlag (Mulder). — Durch Salpetersäure wird die Oberhaut gelb gefärbt, und in eine von Mulder Xanthoproteïnsäure genannte, aber noch wenig studirte Substanz verwandelt. — Salpetersaures Silber bringt auf der Oberhaut violette Färbung hervor, einmal weil sie Chlornatrium enthält, wodurch sich am Lichte färbendes Chlorsilber bildet, und dann weil der Schwefelgehalt der Epidermis schwarzes Schwefelsilber erzeugt; endlich auch durch Reduction des Silbers aus dem Silbersalze. — Salpetersaures Quecksilberoxydul färbt sie rothbraun; Goldchlorid purpurroth.

Elementaranalysen der möglichst gereinigten Epidermis wurden von Scherer, Mulder und Schlossberger, des Epitheliums der Schleimhäute von Kemp und v. Gorup-Besanez angestellt. Die Resultate dieser Analysen waren folgende:

	Epidermis der Fusssohlen		Epidermis bei Ichthyosis	
	Scherer	Mulder	Schlossberger	
Kohlenstoff	50,75	50,28	51,85	51,53
Wasserstoff	6,76	6,76	7,10	6,89
Stickstoff	17,23	17,21	17,96	—
Sauerstoff	25,26	25,01	21,90	—
Schwefel		0,74	1,29	—

	Epithelium der Gallenblase Kemp		Wallfischepithelium Gorup-Besanez
Kohlenstoff	52,54	52,25	51,53
Wasserstoff	7,95	7,03	7,03
Stickstoff	14,33	14,84	16,64
Sauerstoff	25,18	25,08	22,32
Schwefel			2,48

Normale Verdickungen der Oberhaut sind die sogenannten äusseren Schwielen. Bei manchen Thieren (Pachydermen u. s. w.) sind sie über einen grossen Theil der Körperoberfläche ausgedehnt. Krankhafte Wucherungen derselben finden in der sogenannten Ichthyosis, Elephantiasis und beim Pellagra statt. In den Ichthyosisborken wies Schlossberger Hippursäure nach, Schmetzer in den Hautschuppen bei Pellagra Tyrosin.

Eine Analyse der Oberhaut von John wird seit langer Zeit in der Literatur aufgeführt. Er fand in 100 Thln.: Hornstoff 93,5, Gallerte (?) 5,0, Fett 0,5, Salze 1,0. Auch Schlossberger fand in den Ichthyosisschuppen 1 bis 1,5 Proc. Asche. 100 Thle. des in Wasser unlöslichen Theiles der Asche der Ichthyosisborken enthielten: Kieselerde 29,6, phosphorsaures Eisenoxyd 9,2, phosphorsauren Kalk 43,9, phosphorsaure Magnesia 17,3. In 100 Thln. des in Wasser löslichen Antheils waren Chloralkalimetalle 90,9 (mit vorherrschendem Chlornatrium), schwefelsaurer Kalk 9,1.

Die Epidermis der Pflanzen besteht aus den eigentlichen Epidermiszellen und einer homogenen ihre äussere Fläche bedeckenden Membran, der Cuticula. Die ersteren verhalten sich wie Cellulose, sie werden nämlich nach vorheriger Behandlung mit Jodtinctur auf Zusatz von Schwefelsäure (3 Thle. auf 1 Thl. Wasser) blau gefärbt; von Salpetersäure, Salzsäure, und verdünnter Schwefelsäure werden sie nicht verändert, durch concentrirte Schwefelsäure dagegen ohne gefärbt zu werden, gelöst. Die Cuticula verhält sich von den Epidermiszellen verschieden: sie wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht gelöst, von Jod und Schwefelsäure nicht blau, sondern braun gefärbt, durch concentrirte Salpetersäure wird sie gelb (s. Cuticula). *G-B.*

Epidermose nennt Bouchardat[1]) den in verdünnter Salzsäure nicht gelösten Theil von Thierfibrin; Mulder[2]) nennt es Proteïnbioxyd.

Epidesmin, syn. Epistilbit.

Epidot, Pistazit, Thallit, Arendalit, Akantikon, Delphinit, Oisanit, Escherit, prismatoidischer Augitspath, Eisenepidot, Skorza, Achmatit, Puschkinit, Bucklandit, Skotin, $3\,CaO \, . \, SiO_3 + 2\,(R_2O_3 \, . \, SiO_3)$, mit Thonerde und Eisenoxyd, nach C. Rammelsberg's[3]) Berechnung der vielen Analysen, jedoch auch geringe Mengen von Magnesia, Natron, Mangan- und Eisenoxydul und Wasser enthaltend, über dessen Anwesenheit und Deutung die Ansichten noch getheilt sind. Der Epidot ist ein häufig vorkommendes Mineral, welches klinorhombisch krystallisirt und in der Richtung der Querachse verlängerte Krystalle besitzt. In der

[1]) Compt. rend. T. XIV, p. 962; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 122. — [2]) Ebend. Bd. XLVII, S. 320. — [3]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 756.

Richtung der Querachse sind die am häufigsten vorkommenden Flächen die Querfläche, ein hinteres und ein vorderes Querhemidoma mit der Neigung = 115°24′ und 116°17′ gegen die Querflächen, mit der Neigung = 128°19′ gegeneinander, die Basisfläche unter 89°33′ gegen die Querfläche geneigt; ausser den genannten Flächen kommen noch viele andere vor, besonders an den Enden, und die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel den Querflächen und parallel dem hinteren Querhemidoma, der Bruch ist muschlig, uneben oder splittrig. Häufig sind Zwillinge nach dem hinteren Hemidoma. Die Krystalle sind einzeln oder in unregelmässigen Gruppen aufgewachsen, dick- bis nadelförmig, eingewachsen oder zu Aggregaten mit krystallinisch-stengliger bis körniger Absonderung verwachsen, dabei übergehend ins Dichte; derb, eingesprengt, sandig (Skorza) und erdig, als Ueberzug und Anflug. Der Epidot ist vorherrschend grün gefärbt, pistaziengrün bis gelb und grau, selten braun bis schwarz, glasartig glänzend, auf den vollkommenen Spaltungsflächen in Demantglanz neigend, durchsichtig bis undurchsichtig; der Strich ist weiss oder grünlich, oder graulich; Härte = 6,0 bis 7,0; specif. Gewicht = 3,3 bis 3,5. Vor dem Löthrohre ist er an den Kanten schmelzbar, dann zu dunkelbraunen staudenförmigen Massen anschwellend, welche nicht schmelzen; bei geringerem Eisengehalte schmilzt er etwas leichter unter Schäumen zu dunklem Glase; geschmolzen oder geglüht ist er in Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend.

Dem Epidot, auch Eisenepidot genannt, hat man den Zoisit oder Kalkepidot und den Piemontit oder Manganepidot gegenüber gestellt, doch sind die Krystalle des Zoisit jetzt für orthorhombische erklärt worden. *K.*

Epigenie, syn. Afterkrystalle.

Epiglaubit, eine in verhärtetem Guano gefundene Substanz, welche, nach C. U. Shepard[1]), Kalk, Phosphorsäure und Wasser, vielleicht auch Magnesia und Natron enthält und kleine Aggregate halbdurchsichtiger Krystalle bildet. Im Glaskolben giebt sie Wasser, schmilzt vor dem Löthrohre zu farblosem halbdurchsichtigen Glase, die Flamme grün färbend, ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure aber ohne Brausen auflöslich. *K.*

Episomorph. So bezeichnet v. Hauer[2]) solche Krystalle, welche aus übereinanderliegenden Schichten isomorpher Substanzen bestehen.

Epistilbit, Epidesmin, Monophan, diplogener Kuphonspath, $CaO . SiO_3 + Al_2O_3 . 3SiO_3 + 5HO$, mit wenig Natron nach C. Rammelsberg's[3]) Berechnung der Analysen von G. Rose[4]) des von Berufjord auf Island, von Limprecht und Sartorius[5]) v. Waltershausen ebendaher, von C. A. Kurlbaum[6]) ebendaher, von H. How[7]) aus Neu-Schottland. Er krystallisirt ortho-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 212. — [2]) Wien. Akad. Ber. Bd. XXIX, S. 611; Chem. Centralbl. 1860, S. 465 u. S. 611. — [3]) Dessen Handb. d. Mineralchemie S. 824. — [4]) Pogg. Annal. Bd. VI, S. 185 u. 189. — [5]) Dessen vulk. Gest. in Sicilien und Island S. 247. — [6]) Sillim. Americ. Journ. T. XXIII, p. 421. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 461.

rhombisch, in Combinationen von $\infty P = 135^0 10'$, $P \breve{\infty} = 147^0 40'$ und $P \bar{\infty} = 109^0 46'$, oder bildet körnige Aggregate, ist sehr vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen, farblos, weiss, bläulich, röthlich, glasartig, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend, durchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend, hat die Härte = 3,5 bis 4,0 und das specif. Gewicht = 2,24 bis 2,36. Vor dem Löthrohre schwillt er auf und schmilzt zu einem blasigen Email; in Salzsäure ist er auflöslich, Kieselsäure als Pulver abscheidend. *K.*

Eprouvette (von *éprouver*, probiren), *Eprouvettes*. Die französische Bezeichnung von Glasröhren, welche zum Messen von Gasen und Flüssigkeiten dienen, wie z. B. die verschiedenen graduirten Röhren bei der volumetrischen Analyse von Flüssigkeiten und festen Körpern.

Epsomit, syn. Bittersalz.

Epsomsalz, syn. krystallisirte schwefelsaure Magnesia (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 548).

Equisetsäure. Die von Braconnot in verschiedenen Equisetum-Arten gefundene und danach benannte Säure hat sich bei späteren Untersuchungen als identisch mit der Aconitsäure herausgestellt (s. Bd. I, S. 149).

Equisetum, Schachtelhalm, Kannenkraut. Von dieser zu den Cryptogamen gehörenden Pflanzengattung sind verschiedene Arten untersucht; sie sind ausgezeichnet durch einen grossen Gehalt an Aschenbestandtheilen, namentlich an Kieselsäure, welche wenigstens zum Theil an der Aussenfläche des Stengels abgesondert und hier erhärtet ist, wodurch auf den erhabenen Reifen zahlreiche kleine Concretionen entstanden sind. Dadurch haben die Stengel des Schachtelhalms, besonders von *Eq. hiemale*, eine gewisse Härte und Rauhheit, und die Eigenschaft, nicht zu harte Körper beim Reiben zu glätten, weshalb sie zum Poliren von Holz, Elfenbein, zum Reinigen von Metallgefässen u. dergl. verwendet werden.

Auf organische Substanzen sind diese Pflanzen wenig untersucht, Braconnot fand in *Eq. fluviatile* Equisetsäure (Aconitsäure) an Kalk und Magnesia gebunden; dieselbe Säure ist später auch in *Eq. arvense*, *Eq. hiemale* und *Eq. limosum* gefunden. Neben der Aconitsäure ist, nach Baup [1]), in dem *Eq. fluviatile* eine unkrystallisirbare, der Milchsäure ähnliche Säure und ein gelber Farbstoff, Flavequisetin, der aus heisser wässeriger Lösung sich in Flocken, aus der alkoholischen Lösung krystallinisch abscheidet. Manche Equisetumarten, *Eq. arvense*, *hiemale*, vorzüglich *Eq. palustre*, sollen den Thieren schädlich sein, während andere (*Eq. fluviatile*) unschädlich sind. Worin dieser Unterschied liegt, ist nicht ermittelt.

Der Gehalt des Equisetum an Asche ist meistens sehr gross, so dass beim Einäschern der trockenen Pflanze diese oft ihre Form beibehält, wonach sich in der eingeäscherten Pflanze dann noch die Zellenstructur zeigt.

Der Gehalt der trockenen Pflanze an Asche ist bei *Eq. arvense* zu 13,8 Thln. gefunden, Willig fand in 100 Thln. Pflanzensubstanz 78,4

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 312.

Thle. Wasser, 17,5 Thle. organische Substanz und 4,1 Thle. Aschenbestandtheile.

Eq. fluviatile enthält, nach Braconnot, 81,3 Thle. Wasser, 14,3 Thle. organische Substanz und 4,4 Thle. Aschenbestandtheile; 100 Thle. trockene Pflanze geben 23,6 Thle. Asche. Von 100 Thln. trockenem *Eq. hiemale* erhielt Braconnot 11,8 Thle., John 13 Thle. Asche. 100 Thle. trockenes *Eq. limosum* gaben 15,5 Proc. Asche (Braconnot), *Eq. palustre* 14 Proc. Asche (John); *Eq. Telmateja* 28,6 Proc. Asche; von diesen lösten sich 17,7 Proc. in Wasser, 16,7 Proc. waren in Salpetersäure löslich, 65,5 Proc. in beiden Mitteln unlöslich (Witting).

Nachstehende Tabelle giebt die Zusammensetzung der Asche 1. von *Eq. arvense* von Braconnot [1]); 2. den in Salzsäure unlöslichen Theil solcher Asche von Struve [2]); 3. die Asche derselben Pflanze nach Witting [3]); davon sind 40,4 Thle. in Wasser und 20,4 Thle. nur in Salpetersäure löslich, 40,2 Thle. bleiben ungelöst zurück. — 4. Die Asche von *Eq. fluviatile* nach Braconnot; 5. die Asche von *Eq. hiemale* von Braconnot; 6. die gleiche Asche von Brock [4]); 7. der in Salzsäure unlösliche Bestandtheil der Asche von Struve. — 8. Asche von *Eq. limosum* von Braconnot untersucht; 9. der in Säure nicht lösliche Bestandtheil der Asche von Struve; 10. Asche von *Eq. palustre* von John; 11. Asche von *Eq. Telmateja* von Witting.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Kieselerde	46,3	95,5	41,4	50,8	74,0	83,1	97,5	42,0	94,8	53,7	66,1
Kali	2,2	—	11,4	—	6,1	—	—	—	—	—	1,2
Schwefelsaures Kali	2,6	—	—	12,0	2,8	—	—	14,2	—	—	—
Chlorkalium	1,5	—	12,1	11,5	2,4	—	—	7,7	—	9,3	9,9
Kohlensaurer Kalk	40,0	—	—	6,1	7,9	13,2	—	10,0	—	16,2	10,6
Phosphorsaurer Kalk	Spur	—	—	2,4	6,7	—	—	—	—	6,2	—
Schwefelsaurer Kalk	—	—	—	14,0	—	—	—	21,2	—	3,1	—
Magnesia	3,3	—	2,8	2,8	—	0,4	—	2,0	—	—	2,6
Kalk	—	1,6	17,0	—	—	—	0,7	—	1,6	—	2,1
Thonerde	—	2,6	—	—	—	3,2	1,7	—	1,0	—	—
Phosphorsäure	—	—	2,7	—	—	—	—	—	—	—	1,3
Schwefelsäure	—	—	10,0	—	—	—	—	—	—	—	2,6
Eisenoxyd	—	—	0,7	—	—	—	—	—	— }	1,2	1,3
Manganoxyd	—	—	Spur	—	—	—	—	—	1,7 }		0,1

Fe.

Erbinerde s. unter Erbium.

Erbium, Erbin, metallisches Radical der Erbinerde. Symbol: Er. Atomgewicht unbekannt.

Mosander [4]) fand 1843, dass der früher als Yttererde bezeichnete Körper ein Gemenge von drei Oxyden ist, die in ihrem Verhalten Vieles gemein haben. Nach dem Fundort des Gadolinits, Ytterby in Schweden, nannte Mosander die drei Erdarten Yttererde, Terbinerde und Erbinerde. Durch fractionirte Fällung mittelst Ammoniak lassen sie sich von einander trennen, insofern zuerst die schwächste

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXIX, p. 5. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. V, S. 454. — [3]) Ebendas. Bd. LXIX, S. 149. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 349. — [4]) Berz. Jahresber. Bd. XXIII, S. 144; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 211; Berz. Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. Bd. II, S. 177.

Base (Erbinerde) niedergeschlagen wird, hierauf folgt die Terbinerde, zuletzt die Yttererde. Schlägt man in dieser Weise die Lösung der Gadoliniterden (das Gemenge von Yttererde, Terbinerde und Erbinerde) in Salpetersäure durch tropfenweise zugesetztes verdünntes Ammoniak nieder, so wird der erste Niederschlag beim Glühen tiefgelb, während die späteren Niederschläge nach dem Glühen immer heller gefärbtes Oxyd, der letzte ein ganz weisses Oxyd giebt.

Es giebt noch mehrere andere Verfahrungsarten, die drei Oxyde von einander zu trennen, die jedoch bei der grossen Aehnlichkeit im Verhalten derselben nie vollkommen zum Ziel führen, so dass die reine Erbinerde noch unbekannt ist. Wir verweisen in Betreff der Trennungsmethoden der drei Oxyde auf den Art. Yttererde.

Die Erbinerde, durch Glühen des basisch salpetersauren Salzes erhalten, ist tiefgelb gefärbt; durch Glühen von oxalsaurem Salz dargestellt, ist sie heller gefärbt. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas wird sie farblos, unter Freiwerden von etwas Wasser. (Wahrscheinlich rührt die Färbung von der Beimengung einer kleinen Menge einer höheren Oxydationsstufe her). Beim nachherigen gelinden Glühen an der Luft nimmt sie wieder ihre frühere Farbe an, unter geringer Gewichtszunahme. Mit Säuren bildet sie farblose Lösungen. Die schwefelsaure Erbinerde schmeckt sehr süss, und krystallisirt ähnlich der schwefelsauren Yttererde und Terbinerde. Die Krystalle verwittern selbst nach längerer Zeit nicht bei 80° C.

Die salpetersaure Erbinerde färbt sich beim Concentriren ihrer Lösung nicht roth, und erstarrt zu einer farblosen strahligen Krystallmasse. Sie ist nicht zerfliesslich. *A. S.*

Erbiumoxyd, Erbiumoxydsalze s. unter Erbium.

Erbsen, *Pisum sativum* [1]). Die Samen der Pflanzen, die Erbsen, sind vielfach untersucht, natürlich mit abweichendem Resultate; als Beispiel für die Zusammensetzung mögen die nachstehenden Analysen von Braconnot, Poggiale u. A. dienen.

Stärkmehl	46,4	37,0	57,7	Pektin	4,4	4,0	—
Legumin	20,3	23,5	21,7	Faser	1,2	10,0	3,2
Zucker	2,2	2,0	—	Asche	2,2	2,5	2,8
Fett	1,3	2,0	1,6	Wasser	13,6	14,1	12,7

Demnach enthalten die Erbsen im Mittel etwa in 100 Thln.:

Legumin und ähnliche Bestandtheile	23	Proc.
Stärkmehl, Zucker, Fette u. s. w.	50	»
Faser und ähnliche Theile	10	»
Asche	3	»
Wasser	14	»

---

[1]) Braconnot, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXIV, p. 68. — Boussingault, ibid. [2.] T. LXIII, p. 237. — Sprengel, Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. X, S. 349. — Will u. Fresenius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 401. — Poggiale, Journ. de pharm. [3.] T. XXX, p. 180 u. 255. — Horsford, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 192. — Krocker, Ebendas. S. 224. — Mayer, Ebendas. Bd. CI. S. 150. — Payen, Journ. de pharm. [3.] T. XVI, p. 279; Verschiedene Aschenanalysen vergl. Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1849. S. 656, Tabelle B u. C; 1847 u. 1848, S. 1074 Tabelle A.

Der Gehalt an Aschenbestandtheilen wechselte zwischen 1,8 und 4,2 Proc. der frischen Erbsen; der Gehalt an Wasser zwischen 12,5 und 19,5 Proc.

Das Fett, nach Knop[1]) 2,5 Proc., ist nach ihm phosphorhaltend und fast gleich zusammengesetzt wie die Cerebrinsäure, es enthält 1,25 Proc. Phosphor, ist stickstofffrei und schwefelfrei. Es ist braunroth dickflüssig, geruchlos, löst sich leicht in Aether, ist schwierig zu verseifen.

Mayer[2]) erhielt aus 100 Thln. bei drei Sorten trockener Erbsen 1,45 bis 1,40 und 1,02 Phosphorsäure auf 4,9 bis 4,8 und 4,2 Stickstoff, sonach auf je 1,0 Phosphorsäure 3,3 bis 3,4 und 4,1 Phosphorsäure.

Von der Asche der Erbsen liegen eine grosse Anzahl Analysen vor; ein grosser Theil derselben ist im Auftrage des preussischen Landesökonomie-Collegiums ausgeführt, es genügt hier eine kleine Anzahl derselben zu geben (s. Tabelle folgd. Seite), 100 Thle. Asche enthielt: Nro. 1 von Erbsen aus dem Elsass (Boussingault); Nro. 2 von Giessen (Will und Fresenius); Nro. 3 aus Holland (Bichon); Nro. 4 von Cartlow (Marchand); Nro. 5 von Jurgaitschen (Heintz); Nro. 6 (Weber); Nro. 7 *White peas* von Kreideboden; Nro. 8, dieselben von Thonboden (Way); Nro. 9 von Quarzboden (Ogston); Nro. 10 *Grey peas* (Way und Ogston).

Die Samenhüllen sind dem Gewichte nach 0,008 bis 0,01 Proc. der Körner. Das Stroh beträgt dem Gewichte nach etwa das 2,7fache der Körner, oder in 100 Gewichtstheilen auf 27 Körner 73 Proc. Stroh (Schwerz). 100 Thle. Stroh enthielten: 12,5 Proc. Stickstoffsubstanz, 21,9 Proc. in Kalilauge lösliche, und 47,5 Proc. darin unlösliche stickstofffreie Substanz, 6,0 Proc. Asche und 12,0 Proc. Wasser. Der Gehalt an Asche beträgt in getrocknetem Stroh meistens zwischen 3 und 4 Proc., er steigt selten bis zu 5 und 6 Proc. Way und Ogston fanden im Stroh von *White peas* 8,9 und 9,4 Proc., von *Grey peas* 6,5 und 7,5 Proc. Asche.

100 Thle. Asche enthielten nach Hertwig: Nro. 1 Erbsenstroh aus Duderstadt, Nro. 2 aus Thüringen:

	1.	2.
Kohlensaures Kali	4,1	4,3
Kohlensaures Natron	8,3	
Schwefelsaures Kali	10,7	12,0
Chlornatrium	4,6	3,7
Kieselerde	7,8	15,5
Kohlensaurer Kalk	47,8	49,7
Magnesia	4,0	1,4
Phosphorsaurer Kalk	5,1	1,1
Phosphors. Magnesia	4,4	7,8
Phosphors. Eisenoxyd und Thonerde	2,1	3,6

Weitere Untersuchungen über die Erbsenstrohasche (s. d. Tabelle S. 809) sind unter 11 bis 17 aufgeführt; Nro. 11 Erbsenstroh von Cartlow (Marchand); Nro. 12 von Jurgaitschen (Heintz); Nro. 13 (Weber); Nro. 14 von *White peas* von Kreideboden; Nro. 15 von Thonboden (Way); Nro. 16 *Grey peas* von Thonboden; Nro. 17 von Sandboden (Way und Ogston).

---

[1]) Chem. Centralbl. 1858, S. 759.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 144.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kali	36,3	39,5	35,0	45,3	36,1	32,1	44,0	41,5	39,2
Natron	1,9	4,0	12,9	—	—	1,6	7,0	5,0	—
Kalk	10,4	5,9	2,5	2,2	13,0	4,6	7,0	4,5	6,4
Magnesia	12,2	6,4	8,8	9,6	6,5	7,6	6,6	6,9	6,6
Eisenoxyd	—	1,0	1,0	0,4	0,8	0,7	0,2	Spur	1,2
Schwefelsäure	31,0	34,5	35,3	34,9	37,6	37,7	24,2	28,8	35,6
Phosphorsäure	4,8	4,9	3,6	3,8	1,8	0,2	4,7	5,8	7,2
Kieselsäure	1,5	—	0,2	1,2	2,6	0,5	1,7	0,8	1,5
Kohlensäure	—	—	—	—	—	1,9	3,1	2,1	1,9
Chlornatrium	1,8	—	0,6	0,6	2,4	12,9	—	—	—

	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
Kali	42,4	22,2	0,3	15,7	3,9	12,7	21,3	16,6
Natron	3,3	1,2	24,1	—	1,9	0,2	4,2	3,9
Kalk	5,7	47,1	36,3	27,1	46,9	36,5	37,1	36,5
Magnesia	5,9	10,8	12,8	6,5	8,3	5,7	7,2	7,2
Eisenoxyd	0,4	1,0	1,6	1,3	1,1	0,7	1,1	1,8
Schwefelsäure	29,9	—	4,7	13,5	1,3	1,2	4,6	4,1
Phosphorsäure	6,2	3,6	8,3	0,5	1,8	2,2	8,7	1,2
Kieselsäure	1,7	5,1	3,3	5,6	2,5	1,9	3,3	6,1
Kohlensäure	4,4	7,3	—	25,5	30,3	29,0	12,5	18,3
Chlornatrium	—	3,7	10,8	—	1,7	9,7	—	4,1

Nach Schwerz ist eine mittlere Erbsenernte für die Hectare 1100 Kilogrammen Körner und 6000 Kilogrammen Stroh; diese enthalten in Kilogrammen ungefähr:

	Samen	Stroh	Zusammen
Stickstoff haltende Substanzen	259	376	635
Stickstofffreie Substanzen	664	2083	2747
Aschenbestandtheile	28	180	208
Wasser	156	360	516

Fe.

Erbsenstein ist eine Varietät des Arragonit genannt worden, welche in Aggregaten kugliger Gestalten vorkommt, wie zu Karlsbad in Böhmen, weil die Kugeln oft nahezu Erbsengrösse haben. Diese Varietät entsteht dadurch, dass um lose Sandkörnchen sich Arragonit schalenförmig absetzt und diese schalenförmigen concentrischen Umhüllungen sich so lange wiederholen, bis solche Kugeln mit einander verwachsen. Die Beweglichkeit der Sandkörnchen und der sich bildenden Kugeln, eine Folge des in Quellen aufsteigenden Wassers hindert das Verwachsen ziemlich lange und es erreichen darum dieselben die Grösse kleiner oder grosser Erbsen, doch können auch solche Umhüllungen in dem aus Quellen abfliessenden Wasser eintreten, wo bisweilen selbst grössere Quarzkörnchen und Gesteinsstückchen als Kerne dienen können. Werden solche Kugeln durchgeschnitten und polirt, so kann man ausser der concentrischen Schalenbildung auch noch eine centrisch fasrige Bildung erkennen. Die wechselnden Hüllen sind bisweilen verschieden gefärbt, weiss, gelb, braun, grau, und sind in der Regel sehr dünn.

K.

Erbsenstroh s. S. 808.

Ercinit, syn. **Harmotom.**

Erdäpfel wird gewöhnlich für Kartoffeln (s. Solanum tuberosum Bd. VIII, S. 52) gebraucht, zuweilen werden auch die Knollen der Topinambour so oder Erdbirnen genannt.

Erdalkalien, oder erdige Alkalien und **Erdalkalimetalle**, oder Metalle der erdigen Alkalien. Die Erdalkalien, auch als erdige Alkalien oder alkalische Erden bezeichnet, die Oxyde der Erdalkalimetalle sind Baryt (Bariumoxyd), Strontian (Strontiumoxyd), Kalk (Calciumoxyd) und Magnesia (Magnesiumoxyd). Diese Oxyde stehen den Alkalien sehr nahe und bilden den Uebergang von denselben zu den eigentlichen Erden, so zwar, dass Baryt den Alkalien am nächsten steht, Magnesia aber die meiste Aehnlichkeit mit den Erden zeigt (daher auch von Gmelin u. A. schon zu diesen gezählt wird), während Strontian zwischen Baryt und Kalk allen seinen Eigenschaften nach in der Mitte steht.

Die Erdalkalien und ihre Hydrate sind farblos, sie sind weniger leicht löslich in Wasser als die Alkalien; Baryt und Strontian, besonders ersteres, lösen sich in merkbar grösserer Menge in Wasser als Kalk und Magnesia, und letzteres ist am wenigsten löslich. Diese Oxyde sind einatomige Basen und von der Formel RO, sie reagiren um so stärker alkalisch, je löslicher sie sind; sie sind verhältnissmässig auch starke Basen und neutralisiren selbst die stärkeren Säuren vollständig, sie bilden mit farblosen Säuren ungefärbte Salze. Die kohlensauren Erdalkalien sind im reinen Wasser fast unlöslich, ebenso verhalten sich die basischen und neutralen phosphorsauren Salze; charakteristisch ist auch das Verhalten der schwefelsauren Salze; der schwefelsaure Baryt ist in Wasser und verdünnter Säure so gut wie unlöslich; Strontiansulfat ist fast ebenso unlöslich; wasserhaltender schwefelsaurer Kalk ist schwer löslich, löst sich aber leichter als das wasserfreie Salz; nur das Magnesiasulfat ist leicht löslich.

Die Hydrate und Carbonate der Erdalkalien verlieren durch Erhitzen Wasser oder Kohlensäure; das Barythydrat erleidet nur beim heftigsten Weissglühen Gewichtsverluste, der kohlensaure Baryt verliert erst beim längeren Erhitzen im heftigsten Gebläsefeuer seine Kohlensäure. Die entsprechenden Verbindungen von Strontian sind etwas leichter zersetzbar, Kalkhydrat und kohlensaurer Kalk werden noch leichter und schon bei heller Rothglühhitze vollständig zersetzt (Brennen von Kalkstein); am leichtesten verliert die Magnesia das Hydratwasser oder die Kohlensäure. Umgekehrt nimmt der Baryt am leichtesten und unter der heftigsten Erwärmung Wasser und Kohlensäure wieder auf; diese Erscheinungen sind bei Strontian und bei Kalk auch lebhaft, aber weniger lebhaft als bei Baryt, am wenigsten energisch zeigen sie sich bei Magnesia.

Die Sauerstoffsalze der Erdalkalien, welche nicht leicht zerlegbare oder leicht flüchtige Säuren enthalten (wie Salpetersäure, Kohlensäure u. a.), werden durch Glühen nicht zersetzt.

Die Haloidsalze verhalten sich im Wesentlichen wie die Sauerstoffsalze, sie werden trocken geglüht nicht verändert; bei Gegenwart von Wasser zerlegen sich die Magnesiumverbindungen damit beim Glühen, so wie weit unter der Glühhitze in der Art, dass sich die Halogen-

wasserstoffverbindung und Magnesia bildet (Chlormagnesium giebt Chlorwasserstoff und Magnesia); bei Calciumverbindungen findet diese Art der Zersetzung nur beim Glühen und bei einem kleinen Theile der geglühten Masse statt; bei den Strontium- und Bariumchloridsalzen findet keine Zersetzung statt.

Die Sulfide der Erdalkalimetalle verhalten sich wie Sulfobasen (Sulfurete) und verbinden sich mit Sulfosäuren, sie reagiren alkalisch und sind in Wasser löslich; die Monosulfurete werden dadurch leicht zersetzt unter Bildung von Sulfhydrat und Oxydhydrat; das Magnesiumsulfuret zerfällt dabei vollständig in Oxydhydrat und Schwefelwasserstoff.

Die Oxyde der Erdalkalien lassen sich nur schwierig reduciren; sie durch Wasserstoff zu reduciren ist nicht gelungen; nur schwierig wird ihnen der Sauerstoff durch Kohle oder Kalium entzogen; leicht gelingt es, die Metalle aus den Haloidverbindungen, besonders aus dem Chlorid, durch Elektrolyse so wie durch Einwirkung von Natrium oder Kalium darzustellen. Nach Caron bewirken die Legirungen von Blei, Zinn, Wismuth, Antimon u. s. w. mit Natrium (höchstens 1 Thl. Natrium auf 2 Thle. des anderen Metalls) viel leichter die Reduction der Erdalkalimetallchloride als Natrium allein. Auch Aluminium bewirkt diese Reduction, und unter Umständen selbst Zinkdampf (Becketoff). Böttger reducirt die Chloride aus wässerigen Lösungen durch Natriumamalgam. Die Erdalkalimetalle sind nicht sehr schwer, ihr specif. Gewicht liegt zwischen 4,0 etwa und 1,5; sie oxydiren sich nicht so rasch an der Luft wie die Alkalimetalle, das Magnesium braucht sogar nicht unter Steinöl aufbewahrt zu werden, sie zerlegen das reine Wasser aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die verschiedenen Reactionen der Erdalkalien, die Mittel, sie für sich einzeln und neben einander zu erkennen, und sie von einander zu scheiden, sind bei den einzelnen Metallen (s. Barium, Calcium, Magnesium und Strontium) ausführlich besprochen. *Fe.*

Erdbeeren. Die Früchte der *Fragaria vesca*, die in so vielfachen Varietäten cultivirt werden. Diese so beliebten Früchte sind zuerst von Scheele [1]) untersucht, der die freie Säure derselben als ein Gemenge von Citronsäure und Aepfelsäure bestimmte. In neuester Zeit sind diese Beeren von Fresenius [2]) und namentlich von Buignet [3]) untersucht. Nach Letzterem ist die freie Säure der Erdbeeren Aepfelsäure, ihre Menge wechselt bei den untersuchten Sorten zwischen 0,5 und 1,0 Proc. Der Zucker der Früchte ist theils Rohrzucker, theils Traubenzucker und linksdrehender Zucker, deren Gesammtmenge 6 bis 12 Proc. betrug, so dass demnach die Erdbeeren zu den zuckerreichsten Früchten gehören. Buignet schliesst aus seinen Versuchen, dass Rohrzucker ursprünglich allein in den Erdbeeren ist, dass dieser in anderen Zellen enthalten ist, als die Aepfelsäure, und dass erst bei der durch Endosmose bewirkten Mengung der Säure mit dem Rohrzucker, dieser in die anderen Zuckerarten übergeht.

Fresenius fand in drei verschiedenen Erdbeeren: (1.) und (2.) Walderdbeeren von 1854 und 1855, (3.) Gartenerdbeeren (Ananaserdbeeren) von 1855 folgende Bestandtheile.

---

[1]) Crell's chem. Annal. 1785. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 224. — [3]) Compt. rend. T. XLIX, p. 276; ausführlich Journ. de pharm. [3.] T. XXXVI, p. 81 u. 170.

Lösliche Theile:	(1.)	(2.)	(3.)
Krümelzucker	3,2	4,5	7,6
Aepfelsäure	1,6	1,3	1,1
Eiweissartige Stoffe	0,6	0,5	0,4
Gummi, Fett etc.	0,1	0,05	0,1
Aschenbestandtheile	0,7	0,6	0,5
Unlösliche Theile:			
Kerne und Cellulose	6,0	5,6	1,9
Pectose	0,3	0,3	0,9
Aschenbestandtheile	0,3	0,3	0,1
Wasser	87,2	87,0	87,4

Richardson[1]) fand in der ganzen Frucht 90,2 Proc. Wasser, 9,4 Proc. organische Substanz und 0,4 Proc. Asche; letztere bestand in 100 Thln. aus: 21,1 Proc. Kali, 27,0 Proc. Natron, 14,2 Proc. Kalk, 11,1 Proc. phosphorsaures Eisenoxyd, 2,8 Proc. Chlornatrium, 8,6 Proc. Phosphorsäure, 3,1 Proc. Schwefelsäure und 12,0 Proc. Kieselsäure. *Fe.*

Erdbeerklee, *Trifolium fragiferum* L., eine Leguminose, enthält, nach Sprengel[2]), 79 Wasser, 8,7 in Wasser, 5,9 in wässerigem Kali lösliche Theile, 5,8 Faser und 1,86 Asche, welche in 100 Thln. enthält: 27,3 Kali, 7,3 Natron, 28,7 Kalk, 5,1 Magnesia, 3,1 Thonerde, 1,1 Eisenoxyd, 19,2 Kieselerde, 1,8 Schwefelsäure, 4,6 Phosphorsäure uud 2,0 Chlor. *Fe.*

Erdbirnen, die Knollen von *Helianthus tuberosus*, s. Topinambour.

Erde. Wir haben hier dieses Wort natürlich nur im chemischen Sinne zu nehmen. Die Alchimisten und älteren Chemiker bezeichneten so sehr verschiedenartige Körper, welche sich hauptsächlich durch ihre Feuerbeständigkeit so wie durch die Unlöslichkeit in Wasser auszeichneten; Boerhave sagt: *Terra est corpus fossile simplex durum friabile, in igne fixum, in igne non fluens, in aqua, alcohole, oleo aëre dissolvi non potens* (Elem. chemic. 1732). Oft wurde das Wort figürlich gebraucht; so bezeichneten Becher u. A. Salz als verglasbare, Schwefel als brennbare und Quecksilber als merkurialische Erde. Dann waren auch viele Chemiker der Ansicht, es gebe nur Eine Primitiverde, und die verschiedenen Erden seien nur Abänderungen derselben; Becher, nach ihm Stahl und viele Andere hielten die „verglasbare“ Erde, nach ihnen am reinsten im reinen Kiesel, für diese Primitiverde. — Erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts bemühte man sich, die als Erde bezeichneten Körper nach ihren einzelnen Reactionen zu studiren und sie danach zu unterscheiden; so unterschied 1754 Marggraf die Alaunerde als eine von der Kalkerde verschiedene Erde, und ebenso unterschied er 1760 die Bittererde, die schon 1755 Black als eigenthümlich erkannt hatte; 1774 entdeckte Scheele die Schwererde; Bergmann bezeichnete dann 1784 als einfache Erden: Kalkerde, Schwererde, Thonerde und Kieselerde, wozu dann später die anderen Erden kamen[3]).

Die Ansichten über die Natur der sogenannten Erden war mit dem Stande der Wissenschaft wechselnd; Stahl und seine Nachfolger hielten sie für Verbindungen von elementarer Erde mit Säure und

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 376. — [2]) Journ. f. techn. u. ökon. Chem. Bd. X, S. 55. — [3]) Kopp's Geschichte der Chemie.

Brennbarem. Später hielt man sie für einfache Körper. Die Aehnlichkeit vieler der Erden mit manchen Metallkalken von bekannten Metallen gab schon Ende des vorigen Jahrhunderts Veranlassung zu Versuchen, wie aus den Metallkalken, so auch aus diesen Erden Metalle darzustellen. Nachdem Lavoisier die Metallkalke als Verbindungen von Sauerstoff mit Metallen erkannt hatte, schloss er, dass auch die Erden ähnliche Verbindungen seien. Als in den letzten Jahren des achtzehnten Jahrhunderts die Ansicht aufgestellt wurde, dass die Erden aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff beständen, fand sie wenig Annahme, und nachdem 1807 Davy zuerst die Alkalien zerlegt hatte, bewies er bald darauf (1808), dass auch die Erden Verbindungen von Metallen mit Sauerstoff seien, und bald gelang es auch, die Metalle dieser Erden daraus abzuscheiden[1]).

Wir unterscheiden zwei Gruppen von Erden, die Erdalkalien und die eigentlichen Erden (s. d. beiden Art. S. 810 u. 814). *Fe.*

Erde, cölnische, erdige Braunkohle.

Erde, essbare, von Richmond, ist wahrscheinlich Thon[2]). Erdesser oder Geophagen finden sich namentlich unter den Indianern, zuweilen sind ganze Völkerschaften Erdesser, so namentlich am Orinoco, am Rio negro u. a. m. Sie essen nicht alle Erden, einige werden sogar ganz besonders vorgezogen. Zuweilen kratzen sie den Thon von den Häusern ihn zu verschlingen. Am Orinoco wird ein röthlichgelber eisenschüssiger Thon in Kuchen geformt, getrocknet und dann gekocht; bisweilen werden die Kuchen auch in Sesamöl gebacken. Die Indianer sollen ganze Monate lang ohne alle andere Nahrung (?) als Erde leben (Cortambert[3]).

Erde, gelbe; Gelberde, Melinit, *Argile ochreuse jaune* ist mit gelbem Eisenocher gemengter Thon, welcher in derben, zuweilen schiefrig abgesonderten Massen vorkommt. Er ist ochergelb, matt, im Striche zuweilen glänzend, undurchsichtig, weich bis zerreiblich, hat das specif. Gewicht = 2,2 bis 2,3, fühlt sich wenig fettig an, haftet an der feuchten Lippe, zerfällt im Wasser oder wird plastisch. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, brennt sich roth und wird in der inneren Flamme schwarz und magnetisch. Man hat diese gelbe Erde als eigene Species betrachtet, welche Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure und Wasser in wechselnden Mengen enthält, wie die Analyse der von Amberg in Bayern nach Kühn[4]) und einer von unbekanntem Fundorte nach C. v. Hauer[5]) zeigte, doch ist sie lediglich ein Gemenge. *K.*

Erde, glasachtige, älterer Name für Kieselerde.

Erde, hallische, syn. Aluminit.

Erde, japanische, *Terra japonica*, syn. Catechu.

Erde, lemnische, syn. Bolus.

Erde, samische, syn. Kollyrit.

Erde, sinopische, syn. Sinopit.

---

[1]) Kopp's Geschichte. — [2]) Glocker's Grundriss der Min. S. 548. — [3]) Gaz. méd. 1861, Nr. 44; Buchm. N. Repert. 1861, S. 468. — [4]) Schweigg. Journ. Bd. LI, S. 466. — [5]) Kenngott, Uebers. 1853, S. 52.

Erde, thierische, syn. für Knochenerde, Knochenasche.

Erde, veronesische, syn. Grünerde.

Erden, absorbirende. Die älteren Chemiker unterscheiden Kalk- und Schwererde als „absorbirende Erden“ von den eigentlichen Erden; es sind also die Erdalkalien.

Erden, alkalische s. Erdalkalien.

Erden, eigentliche Erden, Erdmetalle. Die in diese Gruppe, welche zwischen Erdalkalien und den Oxyden der eigentlichen Metalle in der Mitte steht, gehörenden Oxyde sind die Thonerde (Alaunerde), Beryllerde, Zirkonerde und die weniger bekannten Norerde, Thorerde, Yttererde, die Oxyde von Cer, Didym, Lanthan, Erbium und Terbium. Zuweilen wird auch noch die Magnesia hierher gerechnet (s. S. 810), so wie andererseits die Kieselerde, welche ihrem chemischen Charakter nach sich mehr der Borsäure als diesen Erden nähert, daher das Silicium besser neben Bor zu den Metalloïden gestellt wird. Andererseits lassen die Oxyde von Cer und Didym sich in mancher Beziehung zu den Erzmetalloxyden stellen.

Die Erden haben theils die Formel RO, theils R_2O_3; sie haben meist schwache basische Eigenschaften, besonders die dreiatomigen Basen R_2O_3, welche sich stärkeren Basen gegenüber wie schwache Säuren verhalten, sich damit verbindend.

Die wasserfreien Erden und ihre Hydrate sind farblos, sie lösen sich nicht in Wasser; die wasserfreien Oxyde verbinden sich nicht direct damit; die Hydrate und die kohlensauren Salze (wo letztere bekannt sind) werden durch Erhitzen leicht zersetzt, die Oxyde sind nicht flüchtig. Die Erden lösen sich nach dem Glühen nur schwierig in Säuren; sie bilden mit denselben, wenn diese farblos sind, farblose Salze; die der Zusammensetzung nach neutralen Salze reagiren sauer; sie verlieren leicht einen Theil der Säure und bilden basische, theils lösliche, theils unlösliche Salze; beim stärkeren Glühen verlieren die Salze die Säure vollständig, wenn diese nicht feuerbeständig ist. Die Erden bilden mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali Doppelsalze, welche theils in reinem Wasser, theils in einer Lösung von schwefelsaurem Kali wenig löslich sind. Die Haloidverbindungen sind zum Theil flüchtig (von Aluminium, Beryllium, Zirkonium und Thorium), die der anderen Erdmetalle sind, so weit sie bekannt, nicht flüchtig. Im feuchten Zustande werden sie beim Erhitzen leicht zerlegt, Metalloxyde zurücklassend; sie lassen sich daher auch meist nicht direct aus den wasserhaltenden Haloïdverbindungen durch Abdampfen für sich darstellen, sondern werden direct aus dem Metall und dem Halogen, oder durch Erhitzen der Oxyde mit Kohle in Chlor, Brom u. s. w. erhalten.

Die Sulfurete sind auch leicht durch Wasser zerlegbar in Oxydhydrat und Schwefelwasserstoff.

Von den Metallen der Erden, den Erdmetallen, ist hauptsächlich das Aluminium bekannt; die Oxyde werden weder durch Kohlenstoff noch durch Wasserstoff reducirt; das Metall lässt sich am besten aus den Chlor- oder Fluorverbindungen durch Einwirkung von Kalium oder Natrium oder durch Elektrolyse erhalten. Die Erdmetalle haben ein geringes specifisches Gewicht, sie oxydiren sich nicht an trockener Luft, und

nur langsam an feuchter Luft; sie zersetzen kaltes und selbst warmes Wasser nicht merkbar ausser bei Zusatz von Salmiak; sie oxydiren sich, wenn derbe Stücke in Sauerstoffgas erhitzt werden, selbst nur langsam, dagegen leicht, wenn sie hierbei sehr fein vertheilt sind. In wässeriger Sauerstoffsäure, selbst in Salpetersäure, lösen sie sich, so weit die Metalle bekannt sind, weniger leicht als in Salzsäure; durch Glühen mit Kalihydrat, kohlensauren oder sauren schwefelsauren Salzen werden sie oxydirt; mit Chlor, zum Theil mit Schwefel, können sie sich bei höherer Temperatur direct verbinden.

Die charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Erden, die Mittel sie zu erkennen und zu unterscheiden und von einander zu trennen, werden bei den einzelnen Artikeln ausführlich besprochen (s. z. B. Aluminium, Beryllium, Cerium, Didymium u. a.) *Fe.*

Erdharze heissen verschiedene fossile harzige Substanzen, wie sie besonders in Torf- und Braunkohlenlagern vorkommen, so wie auch der natürliche Asphalt (s. 1. Aufl. Bd. III, S. 821 u. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 387).

Erdkastanie, Erdmandel, die Wurzelknollen von *Cyperus esculentus* (s. d. Bd. II, 3, S. 335).

Erdkobalt, brauner und gelber, wurden erdige Zersetzungsproducte Kobalt enthaltender Erze genannt, welche bei Kamsdorf und Saalfeld in Thüringen und an anderen Orten vorkommen und nach C. Rammelsberg [1]) nur erdige, gelbe bis braune Gemenge wasserhaltiger arseniksaurer Salze von Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Kalk sind. *K.*

Erdkobalt, grüner, syn. Nickelblüthe.

Erdkobalt, rother, syn. Kobaltblüthe.

Erdkobalt, schwarzer, Kobaltschwärze, Kobaltmulm, Russkobalt, Schlackenkobalt, Schwarzkobalterz, Kobaltmanganerz, Asbolan, *Cobalt oxydé noir*, wasserhaltige Verbindungen von Manganhyperoxyd und Kobaltoxyd, denen noch Eisen- und Kupferoxyd, Baryt, Kali und Thonerde beigemengt sind, welche derb und eingesprengt, als stalaktitische und erdige Ueberzüge, fest bis zerreiblich vorkommen und schwarz gefärbt sind. Sie sind matt, im Striche glänzend, undurchsichtig, färben mehr oder weniger ab, sind vor dem Löthrohre unschmelzbar, reagiren auf Kobalt und Mangan und lösen sich in Salzsäure auf, Chlor entwickelnd. Klaproth [2]) analysirte den schwarzen Erdkobalt von Rengersdorf in der Oberlausitz und fand 19,4 Proc. Kobalt- und Manganoxyd, 16,0 Manganoxyd, 0,2 Kupferoxyd, 24,8 Kieselsäure, 20,4 Thonerde und 17,0 Wasser, Döbereiner [3]) und Rammelsberg [4]) den von Kamsdorf bei Saalfeld in Thüringen. Der erstere fand 31,21 Manganoxydul, 32,05 Kobaltoxyd, 6,78 Sauerstoff, 22,90 Wasser, der letztere [5]) 40,05 Manganoxydul, 19,45 Kobaltoxyd, 4,35 Kupferoxyd, 0,50 Baryt, 0,37 Kali, 4,56 Eisenoxyd, 9,47 Sauerstoff, 21,24 Wasser und gab für den von Kamsdorf die Formel $CoO . 2 MnO_2 + 4 HO$. *K.*

Erdkohle wird erdige Braunkohle genannt.

---

[1]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 185. — [2]) Dessen Beiträge, Bd. II, S. 308. — [3]) Gilb. Annal. Bd. LXVII, S. 333. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LIV, S. 551. — [5]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 185.

Erdmandeln, die Wurzelknollen von *Cyperus esculentus* (s. Bd. II, 3, S. 335).

Erdmannit. N. J. Berlin[1]) beschrieb ein dem Orthit verwandtes Mineral von der Insel Stoköen im Langosundfjord bei Brevig in Norwegen, welches Esmark Erdmannit genannt hatte. Dasselbe enthält, nach Blomstrand, 31,8 Kieselsäure, 6,5 Kalk, 34,9 Cer- und Lanthanoxyd, 11,7 Thonerde, 8,5 Eisenoxydul, 0,9 Manganoxydul, 1,4 Yttererde, 4,3 Wasser nebst Verlust, ist dunkelbraun, glasartig glänzend, in dünnen Splittern durchscheinend, hat das specif. Gewicht = 3,1 und bildet eingesprengte Körner und Blättchen. *K.*

Erdmetalle s. **Erden**.

Erdnuss s. *Arachis hypogaea* Bd. II, 1, S. 164.

Erdöl, syn. **Steinöl** (s. d. Art. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 273). Es ist nöthig, noch der in letzter Zeit in so grosser Anzahl in den Vereinigten Staaten, besonders im westlichen Pennsylvanien erbohrten Erdölquellen[2]) zu erwähnen. Drake fand eine solche Quelle zuerst im August 1859 bei der Bohrung eines Brunnens in der Nähe von Titusville, jetzt sind hier und bei dem nahen Clintockville an 2000 solcher Oelquellen erbohrt. Die Quellen liegen im Westen der Alleghanyberge auf Steinkohlengebiete. Bei Titusville am Oilcreek waren schon im Juli 1860 in einem Umkreis von 5 Meilen (engl.) 100 Quellen im Betriebe, die je 1400 bis 7000 Liter Oel täglich aus Tiefen von 40′ bis 300′ liefern. Bei Mecca im nordöstlichen Ohio ward zuerst im März 1860 gebohrt, im Juli waren schon 50 Gruben im Betriebe. Auch an verschiedenen anderen Orten sind Oelquellen erbohrt, so im westlichen Virginien.

Das Oel ist dickflüssig, wird selbst bei — 25° C. nicht fest; es ist dunkelbraun, bei reflectirtem Licht grünlich oder bläulich, von 0,822 specif. Gewicht. Das Oel ist sehr brennbar, und ist an einzelnen Stellen durch Unvorsichtigkeit schon in Brand gerathen. Der Gallon (etwa 4,5 Liter) Oel kostet an Ort und Stelle etwa $^1/_{10}$ Dollar (die Fracht bis Europa für den Centner etwa 4 Thlr. preuss.; in England soll der Gallon, d. i. 4,5 Liter, von dem Oel zu 5 bis 7 Pence geliefert werden). Es soll zum Schmieren von Wagen und Maschinen, zum Brennen, zum Anreiben von Farben u. s. w. benutzt werden. *Fe.*

Erdpech s. **Asphalt** und **Erdharz**.

Erdpech syn. **Bitumen**.

Erdrauch, syn. **Fumaria officinalis**, (1. Aufl. Bd. III, S. 199).

Erdrauchsäure, syn. **Fumarsäure** (1. Aufl. Bd. III, S. 200).

Erdsalz ist das Steinsalz, welches als Efflorescenz auf dem Boden der Salzsteppen vorkommt, genannt worden.

Erdschierling, syn. **Conium maculatum** (s. d. Bd. S. 183).

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 162. — [2]) Petermann's Mittheil. 1861. Bd. IV; Berg- u. hüttenm. Zeitung 1861, Nr. 38; Journ. des mines, Juill. 4, 1861; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 76; Bd. CLXII, S. 399.

Erdseifen s. Seifen der Erden.

Erdwachs s. Erdharz und Ozokerit.

Eremacausie (von ἤρεμα, langsam und καῦσις, Verbrennung), nennt Liebig die Verwesung (s. d. Art.).

Eremit, syn. Monacit.

Ergotin hat man den wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns, *Secale cornutum* (s. d. Art. Bd. V, S. 410 u. Bd. VII, S. 730), genannt, der wie es scheint noch nicht rein dargestellt ist. Wiggers[1]) kocht das gestossene, mit Aether von Wachs und Fett befreite Mutterkorn mit Alkohol aus, die Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei das Ergotin als rothbraunes Pulver (etwa $1^1/_4$ Proc. des Mutterkorns) zurückbleibt. Es schmeckt scharf und bitter, ist in Wasser und Aether unlöslich, und löst sich auch nicht leicht in Alkohol, die alkoholische Lösung wird durch Wasser getrübt. Es ist indifferent gegen Pflanzenpapiere, schmilzt nicht, und verbrennt an der Luft erhitzt mit eigenthümlichem Geruch. Das Ergotin löst sich in Essigsäure, aber nicht in verdünnter Schwefelsäure, durch diese letztere wie durch Wasser wird es aus der Lösung in Essigsäure abgeschieden; es löst sich in kaustischem aber nicht in kohlensaurem Alkali, Schwefelsäure fällt es aus der alkalischen Lösung. Concentrirte Salpetersäure löst es unter Zersetzung mit gelber, concentrirte Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe. Das Ergotin wirkt narkotisch und langsam tödtlich.

Bonjean[2]) behandelt das Wasserextract des Mutterkorns mit Alkohol, und dampft die alkoholische Lösung ab; er nennt die so erhaltene jedenfalls unreine Masse auch Ergotin (doch ist sie begreiflich verschieden von dem Ergotin von Wiggers).

Das braunrothe Extract schmeckt stechend bitter, riecht bratenähnlich, löst sich vollständig in Wasser und Alkohol, zeigt sich ausnehmend wirksam zur Stillung der Mutterblutflüsse. *Fe.*

Ericineen. Eine grosse Anzahl der hierher gehörenden Pflanzen ist in Rochleder's Laboratorium untersucht, namentlich *Erica vulgaris* (Calluna, s. d. Art.), *Rhododendron ferrugineum*, *Arctostaphylos Uva ursi*, *Ledum palustre* u. A. (s. d. betreffenden Art.). Nach Rochleder[3]) enthalten diese Pflanzen Gerbsäuren von der allgemeinen Formel: $C_{14}H_6O_n$ ($C_{28}H_{12}O_{2n}$) (Gallussäure, Callutann-, Rhodotannsäure, Leditannsäure, Eritannsäure), welche meistens die Eisenoxydsalze grün färben; sie enthalten ferner einen indifferenten Körper, das Ericolin (s. d. Art.), und ein fertig gebildetes ätherisches Oel, ferner Fett, Wachs, pektinartige Körper, vielleicht auch Citronsäure, die wenigstens in *Ledum palustre* nachgewiesen ist. Nach Uloth[4]) geben die wässerigen Extracte dieser Pflanze, welche das Eisenoxyd grün färben, bei der trockenen Destillation meistens Pyrocatechin und einen krystallisirbaren Körper, das Ericinon (s. d. Art.).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. I, S. 171. — [2]) Buchn. Repert. Bd. LXXXIII, S. 93. — [3]) Berichte der Wiener Akademie Bd. IX, S. 310; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 368; Journ. f. prakt. Chemie Bd. LVIII, S. 213. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 215; Chem. Centralbl. 1859, S. 837.

Röthe[1]) untersuchte *Erica carnea* und fand in der lufttrockenen Pflanze im Juni 48,8 Proc. Wasser; die getrocknete Pflanze gab 2,66 Proc. Asche (Nro. 1). Hruschauer[2]) untersuchte die Asche von *Erica herbacea*, welche auf glimmerschieferartigem Gneis (Nro. 2.) oder auf Uebergangskalk (Nro. 3.) gewachsen war; die getrocknete Pflanze von Gneis gab 1,31, die vom Kalkgebirge 0,84 Proc. Asche.

Die Asche enthielt in 100 Thln.

	1.	2.	3.		1.	2.	3.
Kali	21,9	14,1	34,0	Schwefels. Kalk	—	4,4	3,6
Natron	1,4	9,5	0,5	Phosphorsäure	5,4	21,4	11,5
Kalk	32,1	31,0	25,6	Schwefelsäure	5,4	—	—
Magnesia	14,3	15,5	11,4	Kieselsäure	12,4	8,0	7,0
Eisenoxyd	3,4	1,9	4,2	Chlornatrium	3,6	4,0	2,1

Die Untersuchung von *Erica vulgaris* s. *Calluna vulgaris*. *Fe.*

Ericinol s. unter Ericolin.

Ericinon. Ein durch trockene Destillation des wässerigen Extracts verschiedener Ericineen erhaltener Körper, von Uloth[3]) aufgestellte Formel: $C_{24}H_{12}O_9$; nach Wurtz wahrscheinlicher $C_{16}H_8O_6$. Dieser Körper zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Hydrochinon ($C_{12}H_6O_4$), Hesse[4]) vermuthet daher, dass beide identisch seien; nach Zwenger[5]) sind sie aber bestimmt verschieden und haben auch verschiedene Zusammensetzung. Das Ericinon bildet sich neben Brenzcatechin bei der trockenen Destillation des Extracts von *Vaccinium Myrtillus*, *Pyrola umbellata*, *Arbutus Uva ursi*, *Rhododendron ferrugineum* u. a.; nach Zwenger und Siebert bildet Ericinon sich auch bei der trockenen Destillation der freien Chinasäure.

Wird das Product der trockenen Destillation der wässerigen Extracte oben genannter Pflanzen nach dem Ausfällen mit Bleizucker abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, wieder filtrirt und verdampft, und dann der trockene Rückstand vorsichtig in kleinen Mengen zwischen Uhrgläsern zuletzt bis zur Verkohlung erhitzt, so sublimirt Ericinon, dem zuerst noch Essigsäure beigemengt ist.

Das Ericinon sublimirt in weissen seidenglänzenden Krystallen, aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in weissen quadratischen Nadeln, ist geruchlos, schmeckt süsslich und dann etwas zusammenziehend, es reagirt neutral; es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die Lösung bräunt sich an Licht und Luft, und reagirt dann schwach sauer, auch das feste Ericinon färbt sich allmälig am Licht. Es schmilzt bei 167° C., sublimirt aber schon bei niedriger Temperatur; bei höherer Temperatur verkohlt es zum Theil. Das Ericinon bildet mit basisch-essigsaurem Blei erst auf Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag, der sich an der Luft bald dunkel färbt. Die Lösung von Ericinon in Alkalien färbt sich an der Luft unter Sauerstoffabsorbtion braun; sobald alles Ericinon zersetzt ist, entfärbt sich die Flüssigkeit wieder; Ericinon scheidet aus alkalischer Kupferoxyd-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 118. — [2]) Ebendas. Bd. LIX, S. 201. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 221; Chem. Centralbl. 1859, S. 837; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1859. S. 568. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 301. — [5]) Ebendas. Bd. CXV, S. 108.

lösung schon in der Kälte Oxydul ab; es reducirt Gold- und Silbersalze rasch, Platin erst auf Zusatz von Ammoniak; Eisenoxyd- und Oxydulsalze verändert es nicht.

In Salzsäure löst Ericinon sich ohne Zersetzung, bei Zusatz von chlorsaurem Kali und Erwärmen der Flüssigkeit bildet sich Chloranil. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure. *Fe.*

Ericolin[1]). Ein Glucosid, von Rochleder entdeckt und untersucht, welches sich in verschiedenen Ericineen findet, und in *Erica herbacea*, *E. vulgaris*, *Arctostaphylos Uva ursi*, *Rhododendron ferrugineum* und *Ledum palustre* nachgewiesen ist. Die Formel ist $C_{68}H_{55}O_{41}$; früher hatte Rochleder und Schwarz für die Zusammensetzung die Formel $= C_{16}H_{15}O_{21}$ angenommen.

Das Ericolin wird aus dem wässerigen Decoct der Blätter und Zweige von *Ledum palustre* dargestellt; man fällt dieses mit basisch-essigsaurem Blei, erhitzt zum Sieden, filtrirt, fällt mit Schwefelwasserstoff und dampft das klare Filtrat zum Extract ab; das Extract wird dann mit einem Gemisch von Aether und Weingeist behandelt, welcher Ericolin löst; das Filtrat wird mehrmals abgedampft, dann wieder mit Aether und Weingeist behandelt, bis es sich vollständig darin löst, worauf zur Trockne verdampft wird.

Das Ericolin kann in ähnlicher Weise aus den anderen genannten Pflanzen dargestellt werden; es findet sich bei der Darstellung von Arbutin aus der *Herba Uvae ursi* in der Mutterlauge desselben.

Das Ericolin ist eine braune klebende Masse die intensiv bitter schmeckt; es zerfällt beim Kochen mit verdünnter Säure bei Abschluss der Luft unter Aufnahme von Wasser in Zucker und Ericinol: $C_{68}H_{55}O_{41} + 9\,HO = C_{20}H_{16}O_2$ (Ericinol) $+ 4\,(C_{12}H_{12}O_{12})$.

Das Ericinol, $C_{20}H_{16}O_2$, vielleicht ein Oxydationsproduct von Camphen, ist im reinen Zustande ein farbloses flüssiges Oel von eigenthümlichem nicht unangenehmen Geruch, es färbt sich an der Luft schnell braun. Es lässt sich aus dem wässerigen Extracte der verschiedenen zu den Ericineen gehörenden Pflanzen, nach dem Ausfällen mit Bleiessig, durch Behandeln mit wässerigen Säuren erhalten; es bildet sich in ähnlicher Weise aus dem Pinipikrin von Kawalier[2]). Willigk hält das Ericinol für identisch mit dem beim Destilliren von *Ledum palustre* mit Wasser erhaltenen ätherischen Oel. *Fe.*

Erinit nannte Thomson[3]) ein bolartiges Mineral aus der Grafschaft Antrim in Irland, welches nach desselben Analyse 47,03 Kieselsäure, 18,46 Thonerde, 6,36 Eisenoxyd, 1,0 Kalk, 0,9 Kali und Chlornatrium, 25,3 Wasser enthält. — Denselben Namen gab W. Haidinger einem Minerale aus der Grafschaft Limerik in Irland, welches, nach Turner[4]), 33,78 Arsensäure, 59,44 Kupferoxyd, 1,77 Thonerde, 5,01 Wasser enthält und grüne warzen- und nierenförmige

---

[1]) Literatur: Rochleder, Schwarz, Kawalier, Willigk, s. Wien. Akad.-Ber. Bd. IX, S. 286, 290, 298, 302, 307; Bd. XI, S. 371; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 356, 360, 366, 368, 369; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1852, S. 683, 685 bis 688; 1853, S. 573. — [2]) Wien. Akad.-Ber. Bd. XI, S. 344; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 366. — [3]) Dessen Outl. T. I, p. 341. — [4]) Annal. of Phil. 1828, T. IV, p. 154; Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 228.

Massen mit krummschaliger Absonderung und Spuren von Spaltungsflächen nach einer Richtung bildet. Es ist matt bis schwach wachsglänzend, an den Kanten durchscheinend, spröde, hat die Härte = 4,5 bis 5,0 und das specif. Gewicht = 4,043.

Auch der Chalkophyllit wurde Erinit genannt. *K.*

Eriophorum, *E. vaginatum*, Wiesenwolle oder Wollgras ist von Sprengel[1]) untersucht; er fand Gerbstoff, Wachs, Harz u. s. w., und 2,01 Proc. Asche (Nro. 1.). Witting[2]) fand in 100 Thln. der Pflanze 57,1 Proc. Wasser, 41,6 Proc. organische Substanz und 1,2 Proc. Asche (Nro. 2.); von dieser waren 47,4 Proc. in Wasser, dann 32,0 Proc. in Salpetersäure löslich, und 20,5 Proc. (Kieselsäure) in beiden Flüssigkeiten unlöslich.

Die Asche enthält in 100 Thln.:

	1.	2.
Kali	10,9	28,5
Natron	9,8	1,1
Kalk	12,6	10,5
Magnesia	5,4	4,4
Chlorkalium	—	0,3
Chlornatrium	—	2,4
Eisenoxyd	3,3	3,9
Manganoxyd	2,5	3,7
Kieselsäure	51,1	32,3
Schwefelsäure	2,1	2,2
Phosphorsäure	0,3	6,1
Kohlensäure	—	4,6

Fe.

Eritannsäure. Diese Säure ist nach Kuberth[3]) ein Bestandtheil der *Erica herbacea* L.; ihre Formel ist $C_{14}H_8O_7$ oder $C_{28}H_{16}O_{14}$; sie färbt die Eisenoxydsalze grün, wird durch Schwefelsäure zersetzt und giebt einen gelben Farbstoff, das Erixanthin; in alkalischen Lösungen färbt sie sich an der Luft schnell braun durch Oxydation. Eine weitere Untersuchung fehlt. *Fe.*

Erixanthin s. Eritannsäure.

Erlan, ein bei Erla und am Teufelstein bei Schwarzenberg in Sachsen als Gebirgsart (Erlanfels) vorkommendes Mineral, welches nach Lampadius[4]) Kalksilikat sein sollte, nach C. Gmelin[5]) 53,16 Kieselsäure, 14,0 Thonerde, 14,4 Kalk, 5,4 Magnesia, 2,6 Natron, 7,14 Eisenoxyd, 0,6 Manganoxyd mit 0,6 Glühverlust enthält. Es ist derb, dicht, splittrig im Bruche und feinkörnig abgesondert, grünlich grau, matt bis schimmernd, undurchsichtig, hat die Härte = 5,5 und schmilzt vor dem Löthrohre ziemlich leicht zu einer klaren Perle.

Es ist ausserdem von Fr. Schmidt[6]) mit diesem Namen eine Felsart, ein Gemenge von Epidot, Quarz und Albit, von Wunsiedel in Bayern genannt worden, welches aber, nach Förderreuther's Analyse, andere Mengen von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Natron enthält. *K.*

Erlangerblau, syn. für Unreines Berlinerblau.

Erle, *Betula Alnus* L. Das lufttrockene Holz giebt, nach Sprengel[7]),

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 149. — [2]) Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. VIII, S. 278. — [3]) Wiener Akad.-Ber. Bd. IX, S. 310; Journ. f. prakt. Chemie Bd. LVIII, S. 214. — [4]) Schweigg. Journ. Bd. XXX, S. 258. — [5]) Ebend. Bd. XXXVII, S. 76. — [6]) v. Leonh. Jahrb. f. Min. 1858, S. 828. — [7]) Journ. f. techn. u. okonom. Chem. Bd. XIII, S. 388.

0,32 Proc. Asche; darin sind in 100 Thln.: 9,4 Kali, 37,8 Kalk, 4,7 Magnesia, 1,9 Thonerde, 5,6 phosphorsaures Eisenoxyd, 4,6 Manganoxyd, 26,0 Schwefelsäure, 6,0 Kieselerde und 4,5 Chlor. Das lufttrockene Laub der Erle enthält Gerbstoff und neben den gewöhnlichen Bestandtheilen 6,10 Proc. Asche, bestehend in 100 Thln. aus: 17,6 Kali, 3,6 Natron, 46,5 Kalk, 8,1 Magnesia, 1,0 Thonerde, 3,5 Eisenoxyd, 0,6 Manganoxyd, 9,6 Kieselerde, 3,1 Schwefelsäure, 4,0 Phosphorsäure und 1,4 Chlor (Sprengel[1]).

Die Erlenrinde, die von essigsaurem Eisenoxyd bläulich purpurroth, von Eisenvitriol dunkel olivengrün gefällt wird, giebt mit Säuren einen reichlichen Niederschlag, wird durch Brechweinstein nicht gefällt (Stenhouse[2]).

So wenig in der Rinde wie im Laub der Erle wurde Salicin oder Populin gefunden (Herberger[3]).

Ernährung. Pflanzen und Thiere bedürfen zu ihrer Entwickelung und zur Erhaltung ihres Lebens der Zufuhr von aussen; erstere, um aus den Bestandtheilen der Luft und den anorganischen Salzen des Bodens durch Synthese ihren Leib zu gestalten und den zur Entwickelung höherer Organismen erforderlichen Stoff zu bereiten, — letztere, um den durch die Art ihres Lebensprocesses bedingten Stoffverlust zu decken und sich auf dem Gleichgewichtszustande zu erhalten; die von aussen aufgenommenen und zur Entwickelung des Leibes der Pflanzen und Thiere erforderlichen, die der Assimilation fähigen Stoffe nennen wir Nahrungsmittel, den Vorgang ihrer Assimilation aber Ernährung. Ist aber auch in dieser allgemeinen Fassung der Begriff der Ernährung für Pflanzen und Thiere gültig, so gestaltet sich doch der Vorgang bei den beiden Classen organischer Wesen wesentlich verschieden. Während die Pflanzen aus anorganischen Verbindungen und Stoffen, aus Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und aus den anorganischen Salzen des Bodens ihren Leib gestalten (s. d. Art. Dünger), und dadurch zur Bildungsstätte organischer Verbindungen werden, während kein Theil eines organischen Wesens den Pflanzen zur Nahrung dienen kann, wenn er nicht vorher anorganische Form angenommen hat, bedarf der thierische Organismus zu seiner Erhaltung und Entwickelung höher organisirter Moleküle. Es sind die organischen Erzeugnisse des Bodens, und es sind Fleisch und Blut der Thiere, welche dem Thiere zur Nahrung dienen.

Die Nahrungsmittel aller Thiere sind unter allen Umständen Theile von Organismen, und diese Nahrungsmittel enthalten zum grössten Theile diejenigen organischen Stoffe, die das Thier als Bestandtheil seiner Organe enthält, bereits fertig gebildet, sie sind dem, was sie ersetzen sollen, gleichartig und gleichwerthig.

Fasst man die Ernährung des Thieres vom chemischen Standpunkte auf, so gestaltet sich dieselbe in wunderbarer Einfachheit. Das Thier empfängt in seiner Nahrung, gleichgültig, ob dieselbe pflanzliche oder thierische ist, die Bestandtheile seines Fleisches und Blutes bereits fertig gebildet, es verzehrt in der Nahrung gewissermaassen sich selbst. Die organischen Verbindungen, die als Hauptbestandtheile der thieri-

---

[1]) Ebendas. Bd. VIII, S. 11. — [2]) Repert. f. Pharm. Bd. XC, S. 111. — [3]) Ebendas. Bd. LV, S. 219.

schen Organismen erscheinen, sind Albuminate, Albuminoïde, Fette und Kohlenhydrate. Ausserdem enthält der Thierkörper auch noch anorganische Stoffe, die zu seiner Entwickelung ebenso nöthig sind: Phosphorsaure Alkalien und phosphorsaure Erden, kohlensaure Erden, Chlornatrium und Chlorkalium, schwefelsaure Alkalien, Eisen und Kieselerde.

Die Ernährung der Pflanzenfresser, bis vor wenigen Jahrzehnten ein ungelöstes Räthsel, ist mit dem Gesetze, dass die Nahrung des Thieres die Bestandtheile seines Fleisches und Blutes bereits fertig gebildet enthalten muss, nicht mehr im Widerspruche, seit man weiss, dass alle Theile von Pflanzen, welche Thieren zur Nahrung dienen, ausser Fetten, Kohlenhydraten und anorganischen Salzen, die jenen der Thiere gleich oder ähnlich sind, auch Albuminate enthalten, die weder in ihrer Zusammensetzung noch in ihren Eigenschaften sich von denen des Thierkörpers wesentlich unterscheiden. Die Pflanzenstoffe, welche den pflanzenfressenden Thieren zur Nahrung dienen, sind demnach den Bestandtheilen des Thierkörpers gleichartig und gleichwerthig, und die Nahrhaftigkeit oder Ernährungsfähigkeit der vegetabilischen Nahrung steht im geraden Verhältnisse zu dem Gehalte derselben an diesen Stoffen.

Die Bestandtheile des Fleisches und Blutes der fleischfressenden Thiere sind vollkommen identisch mit den Bestandtheilen des Fleisches und Blutes derjenigen Thiere, die ihnen zur Nahrung dienen, es besteht kein chemischer Unterschied zwischen den Albuminaten u. s. w. der verschiedenen Thiere; es ist daher die Ernährung der Fleischfresser ebenfalls ein sehr einfacher Vorgang: sie leben vom Blute und Fleische der Pflanzenfresser, allein das Blut und Fleisch der letzteren ist identisch in allen seinen Eigenschaften mit ihrem eigenen Fleische und Blute. Auch das gesäugte Thier verzehrt in der Milch nur das Blut der Mutter, denn in der Milch sind alle jene Stoffe repräsentirt, die das Blut constituiren: Albuminate (Caseïn), Fette (Butter), Kohlenhydrate (Zucker), anorganische Salze (dieselben wie jene des Blutes) und Wasser. Der Uebergang des Caseïns in Albumin und Fibrin setzt keine tief greifende chemische Metamorphose voraus.

Was für den Ersatz der organischen Bestandtheile des Thierkörpers durch die Nahrung gilt, gilt auch für die anorganischen; auch diese erhält das Thier, gleichviel ob pflanzenfressendes oder fleischfressendes, bereits fertig gebildet und in der zur Assimilation geeigneten Form. Die Bestandtheile der Asche des Blutes der körnerfressenden Thiere sind identisch mit der Asche der Körnerfrüchte, die Asche der Omnivoren enthält die Bestandtheile der Asche des Brotes, des Fleisches und der Gemüse, die Asche des Fleisches endlich aller Thiere enthält die gleichen Bestandtheile. Die anorganischen Bestandtheile der Nahrung sind übrigens nicht minder nöthig wie die organischen, und nur diejenigen Stoffe haben auf die Bezeichnung: Nahrungsmittel Anspruch, die die anorganischen Salze des Blutes, des Fleisches und der Gewebe in der geeigneten Form enthalten. Rein dargestelltes aschenfreies Albumin, reiner Käsestoff, die ausgelaugte Muskelfaser etc. sind so wenig Nahrungsmittel, dass Thiere selbst durch den quälendsten Hunger nicht vermocht werden können, diese Stoffe zu geniessen. Ueberhaupt hat man zwischen Nahrungsmitteln und Nahrungsstoffen zu unterscheiden. Unter einem Nahrungsmittel versteht man in der

Physiologie nur solche Substanzen, welche die Hauptbestandtheile des Thierkörpers: Albuminate, Fette, Kohlenhydrate und die anorganischen Salze, in dem geeigneten Verhältniss und in verdaulicher Form enthalten, unter Nahrungsstoffen dagegen verstehen wir die einzelnen wesentlichen Bestandtheile eines Nahrungsmittels. So ist Albumin ein Nahrungsstoff, aber kein Nahrungsmittel.

Der Satz, dass der Thierkörper in seiner Nahrung die Bestandtheile seines Blutes und seiner Gewebe bereits fertig gebildet erhält, bedarf einer gewissen Einschränkung in Bezug auf die Fettbildung. Es sprechen gewichtige Gründe dafür, dass wenigstens ein Theil des Fettes, welches sich im Thierkörper vorfindet, in selbes erst aus anderen Materien erzeugt wird, und zwar entweder aus Kohlenhydraten oder aus Albuminaten, oder endlich aus beiden zugleich. Man hat zunächst den experimentellen Beweis geliefert, dass der Gehalt an Fett, welchen die pflanzenfressenden Thiere in ihrer Nahrung erhalten, nicht hinreicht, um einerseits die Fettproduction der Thiere, und andererseits den Verlust an Fett in den Se- und Excretionen zu decken; es ist ausserdem durch die Untersuchungen von Persoz und Boussingault wahrscheinlich geworden, dass der aus dem Stärkmehl der Körnerfrüchte, der Kartoffeln, der Samen der Leguminosen u. s. w. bei der Verdauung entstehende Zucker bei ausreichendem Material für die Zellenbildung im Leibe der Thiere in Fett übergeführt wird. Ebenso hat man gefunden (Gundelach), dass Bienen, welche ausschliesslich mit Zucker gefüttert wurden, Wachs zu produciren fortfuhren. Streng genommen, liefern diese Thatsachen allerdings nur den Beweis, dass der Thierkörper nicht sein gesammtes Fett bereits fertig gebildet in seiner Nahrung erhält. Sie beweisen aber keineswegs, dass es ausschliesslich nur aus Kohlehydraten erzeugt wird, insofern es dem Körper nicht schon fertig in der Nahrung zugeführt wird. Es ist keine einzige Thatsache bekannt, welche die Möglichkeit ausschlösse, dass auch aus Albuminaten und ihren Derivaten in einer gewissen Periode ihrer Umsetzung Fett gebildet werden könnte, und Ernährungsversuche mit Stoffen, die einen Ueberschuss an Albuminaten, und solchen, die einen Ueberschuss an Kohlenhydraten enthielten, haben das Resultat geliefert, dass unter den Bedingungen der Mästung in beiden Fällen eine Zunahme an Fett stattfand. Berücksichtigen wir nun überdies, dass auch die Albuminate bei mannigfachen Zersetzungprocessen in unseren Laboratorien und bei der Fäulniss neben anderen Producten auch fette Säuren liefern, ja vielleicht stickstofffreie zu den Kohlehydraten gehörige Stoffe als Paarlinge enthalten, so wird man die Möglichkeit einer Fettbildung auch aus diesen Stoffen im Auge behalten müssen. Was den Uebergang von Kohlenhydraten in Fett betrifft, so lehrt ein Blick auf die Formeln des Zuckers einerseits und auf die der Fette andererseits, dass ein solcher Uebergang unbedingt den Austritt von Sauerstoff aus dem Molekül des Zuckers voraussetzt. Die Fettbildung aus Kohlehydraten erscheint demgemäss als ein Vorgang, wie er bei der Pflanzenernährung Regel, bei der Stoffmetamorphose im Thiere aber Ausnahme ist; durch sie ragt die wichtigste Eigenthümlichkeit des pflanzlichen Stoffwechsels in das Thierleben herein.

Liebig, der zuerst auf die Fetterzeugung im Thierkörper hinwies, und dafür zum Theil selbst experimentelle Beweise beibrachte, zum Theil solche anregte, betrachtet die Fettbildung aus Kohlehydraten

als das Product zweier Processe, welche gleichzeitig nebeneinander vor sich gehen; der eine ist eine unvollkommene Oxydation, durch welche eine gewisse Menge Wasserstoff, der andere ein Spaltungs- oder Gährungsprocess, durch welchen eine gewisse Menge Sauerstoff in der Form von Kohlensäure sich von den Elementen des Zuckers trennt.

In seinen einzelnen Phasen zerfällt der Process der Ernährung in die Aufnahme der Nahrungsmittel, ihre Verdauung und Resorption, und ihre Assimilation, d. h. ihren Uebergang in Blut und Gewebe. Letzterer geht die Ausscheidung der der regressiven Stoffmetamorphose anheimfallenden Gewebsbestandtheile mehr oder weniger parallel. Decken die Einnahmen die Ausgaben, so ist Gleichgewichtszustand, überwiegen die letzteren, so findet eine Abnahme, wird mehr assimilirt wie ausgeschieden, eine Zunahme der Masse des Thieres statt (Bilanz der Einnahmen und Ausgaben thierischer Oekonomie).

Die Assimilation der Nahrungsmittel setzt eine chemische und moleculare Umwandlung derselben voraus, die durch die Verdauungsorgane vermittelt wird. Diese Umwandlung (die Verdauung) beginnt schon in der Mundhöhle, setzt sich im Magen, dem Dünn- und Dickdarm fort, und erreicht ihr Ende mit der Resorption der gelösten und umgewandelten Nahrungsmittel durch die Chylus-, Lymph- und Blutgefässe.

Da eine nähere Erörterung der Verdauungsvorgänge hier nicht gegeben werden kann, so beschränken wir uns nur auf einige Bemerkungen. In der Mundhöhle gelangen die Nahrungsmittel mit dem gemischten Speichel in mehr oder minder innige Berührung. Als Verdauungsflüssigkeit kommt dieser hauptsächlich als Durchfeuchtungsmittel zur Erleichterung der Deglutition, ausserdem aber auch durch seinen grossen Wassergehalt als Lösungsmittel, endlich aber jedenfalls auch noch durch die Eigenschaft in Betracht, gekochte Stärke in Zucker zu verwandeln. Die in den Magen gelangenden Speisen kommen hier in Berührung und Wechselwirkung mit dem Magensaft, aber gleichzeitig führen sie auch lufthaltigen Speichel mit sich in den Magen, und andererseits können erfahrungsgemäss auch geringe Mengen von Galle, Bauchspeichel und Dünndarmsaft durch den Pylorus in den Magen eintreten. Die Veränderungen, welche daher hier die Speisen erleiden, kommen keineswegs ausschliesslich auf Rechnung des Magensaftes. Dies bestätigen mehrfache Beobachtungen: so ist z. B. der reine Magensaft ohne Einwirkung auf Stärke, während nicht selten im Magen unter Beihülfe des mit herabgeschluckten Speichels gekochte Stärke in Zucker verwandelt wird. Eigenthümliche Wirkungen aber enthält der Magensaft wegen seines Gehaltes an freien Säuren und Pepsin. Die löslichen Salze der Nahrung, und namentlich die mit den Albuminaten verbundenen Erdsalze, werden durch die Säuren des Magensaftes in Lösung gebracht und resorbirbar gemacht, die Albuminate unter Vermittelung des Verdauungsfermentes und der freien Säuren allmälig aufgelöst (zuweilen nach vorgängiger Coagulation, wie bei der Milch), und jedenfalls zum Theil in Peptose verwandelt, die Fette dagegen nicht verändert. Der durch den Pylorus in das Darmrohr tretende Chymus trifft in diesem mit mehreren Secreten, welche sich in dasselbe ergiessen, zusammen, und erleidet hier noch eine weitere Verdauung. Die noch ungelösten Albuminate werden im Dünndarm unter Mitwirkung des Darmsaftes und wahr-

scheinlich auch des Bauchspeichels noch weiter aufgeschlossen, das Stärkmehl der Amylaceen in Traubenzucker, und secundär und theilweise in Milch- und Buttersäure verwandelt. Das Fett scheint im Darme eine chemische Umwandlung nicht zu erleiden, wohl aber wird es emulsionirt, und zwar betheiligen sich bei dieser feinen Vertheilung Bauchspeichel, Darmsaft und Galle.

A. Bernard hat gefunden, dass der Bauchspeichel die Fähigkeit besitze, neutrale Fette in Glycerin und freie Fettsäuren zu zerlegen, allein nach den übereinstimmenden Beobachtungen mehrerer Physiologen wird diese Wirkung durch Beimischung von Magensaft verhindert, und dieselben haben weder im Chymus noch im Chylus freie Fettsäuren nachweisen können; es scheint daher nicht, dass die erwähnte Eigenschaft des Bauchspeichels für die Verdauung von Bedeutung ist.

Da die Resorption der verdauten und löslich gewordenen Nahrungsstoffe alsbald erfolgt, so ist es klar, dass in dem Maasse, in welchem sich der Chymus vom Pylorus mehr und mehr entfernt und im Darmrohr herabsteigt, die vollkommen unlöslichen Bestandtheile desselben: Cellulose, elastisches Gewebe, Horngewebe, Kieselerde, harzartige Bestandtheile der Galle, über die löslichen allmälig das Uebergewicht gewinnen müssen. Je mehr aber dies der Fall ist, und in dem Maasse als sich im Dickdarm jene Producte erzeugen, die den üblen Geruch der Faeces besitzen, wird der unlösliche und unverdauliche Rest des Chymus zu Koth.

Dieser repräsentirt aber nur einen kleinen Bruchtheil des als Speise und Drüsensaft in den Darm Gelangenden, welches zum grössten Theile auf seinem Wege aufgesogen wird. Diese Resorption erfolgt zum Theil direct durch die Blutgefässe, zum Theil von den Chylus- und Lymphgefässen. Die Aufsaugung der wässerigen Lösungen kann durch Lymph- und Blutgefässe von statten gehen, und erfolgt nach den Gesetzen der Osmose; dass dabei übrigens die von Graham jüngst entwickelten Gesetze der Dialyse sehr in Betracht kommen, ergiebt sich schon einfach aus der grossen Uebereinstimmung mancher Erscheinungen, einerseits der Resorption und andererseits der Dialyse. Stoffe, die erfahrungsgemäss wenig oder gar nicht resorbirt werden, sind häufig solche, die auch der Dialyse nicht oder nur im geringen Grade fähig sind, und schwieriger dialysirende Salze zeigen sich häufig auch weniger resorbirbar als andere, die sehr rasch durch Colloidscheidewände in das Dialysat übergehen. Nach den wichtigen Beobachtungen von Graham dürfte es an der Zeit sein, die Lehre von der Resorption auf experimentellem Wege einer Revision zu unterwerfen. Während die Aufsaugung wässeriger Lösungen durch Lymph- und Blutgefässe von statten gehen kann, und dies für die Lösungen von Zucker, gewisser Farbstoffe und Salze dadurch direct erwiesen ist, dass man sie, während sie allmälig aus dem Darm verschwanden, sofort wieder im Blute auffand, oder dass man sie im Harn auffand, nicht aber im Chylus, oder sie endlich auch dann im Harn nachwies, nachdem man die betreffenden Chylusgefässe zerstört hatte; — gilt dies Alles nicht für die Fette. Diese können nur von den Lymph- und Chylusgefässen, und nur insofern resorbirt werden, als sie im Darmcanal vorher eine Umwandlung: eine feine Vertheilung, erlitten haben. Fette können demgemäss vom Magen aus nicht resorbirt werden, und werden im Dickdarm für gewöhnlich nicht mehr resorbirt, so dass ihre Resorption

hauptsächlich im Dünndarm erfolgt. Da die Kräfte, welche das Fett in die Chylusgefässe treiben, aus den osmotischen Gesetzen, welche eine innige Vermischung der diffundirenden Flüssigkeiten voraussetzen, nicht abgeleitet werden können, so muss ein in der Richtung vom Darm zum Zottenraum wirkender Druck vorausgesetzt werden, der aber nicht nachgewiesen ist.

Die quantitative Seite der Ernährung betreffen die Untersuchungen über die Bilanz der Einnahmen und Ausgaben der thierischen Oekonomie. Ihr Ziel muss immerdar die Aufstellung einer wirklichen Stoffwechselgleichung, und damit die Ermittelung des zweckmässigsten Ernährungsmodus sein. Es versteht sich aber von selbst, dass es eine allgemein gültige Stoffwechselgleichung nicht giebt, und dass dieselbe für jedes Thier und für die verschiedenen Zustände desselben nothwendig eine verschiedene sein muss. Die Lösung der in diesen Zielen vorgezeichneten Aufgaben verlangt eine genaue Ermittelung der Ausgaben des Thierkörpers und ihrer Vertheilung auf die verschiedenen Ausscheidungsorgane, und eine exacte Bestimmung der Einnahmen nicht allein, sondern auch der Momente, von welchen dieselben abhängig erscheinen, und des Wirkungswerthes aller dabei concurrirenden Factoren. Es wäre ferner zu ermitteln, in welchem Betrage die Einnahmen die Ausgaben unter ganz bestimmten gegebenen Bedingungen völlig decken, und wann eine Störung des Gleichgewichtszustandes durch Ansatz oder Massenverlust stattfindet.

So wie die Sache gegenwärtig liegt, ist durch eine ganze Reihe mühevoller ausdauernder und umsichtiger Untersuchungen, unter welchen die von Barral (1850), Bidder und Schmidt (1852), Bischoff und Voit (1860) die umfassendsten sind, wenig mehr als ein Anfang zur Lösung aller dieser Fragen gemacht, und es ist heute sicherer als je, dass es noch nicht möglich ist, eine Stoffwechselgleichung aufzustellen und die Vorgänge des inneren Stoffwechsels statistisch zu behandeln. Wenn man sich die enormen Schwierigkeiten, welche sich der Lösung der Aufgabe entgegenstellen, nur einigermaassen vergegenwärtigt, so kann dies nicht befremden. Es handelt sich hier vor Allem um Zahlen, die alles oder nichts beweisen. Bei den bisher angestellten Untersuchungen ist es eine sehr missliche Sache, dass ein Hauptfactor der Ausgaben, die der Perspiration, Differenzwerthe sind. Indem man meist von der Voraussetzung ausging, dass sämmtlicher Stickstoff der umgesetzten Nahrungs- und Gewebsbestandtheile im Harn als Harnstoff erscheine, schätzte man die Bewegung des Stickstoffs im Stoffwechsel aus der Menge des Harnstoffs, man bestimmte das Anfangs- und Endgewicht des Versuchsthiers, analysirte die Nahrung, wog Harnstoff, Harn und Koth, und bestimmte die Perspirationswerthe einfach aus dem Verlust. Aber auch wo der mit der Perspiration ausgeschiedene Kohlenstoff direct bestimmt wurde, bietet die Berechnung der bei dem Umsatze stattfindenden Vorgänge so viel Bedenkliches dar, dass man den gegebenen Zahlen nur eine sehr bedingte Beweiskraft zuerkennen darf. Es ist zu erwarten, dass die Lehre von den quantitativen Verhältnissen des Stoffwechsels durch die Anwendung des von Pettenkofer jüngst construirten Respirations- und Perspirationsapparates eine sehr wesentliche Förderung erfahren wird. Aber wenn auch unsere Methoden eine Schärfe erlangt haben werden, die sie jetzt nicht besitzen, so wird es immer noch schwierig sein, einen allgemei-

nen Ausdruck für die Vorgänge des Stoffwechsels zu construiren. Weder die directe Bestimmung der factischen Einnahmen giebt Aufschluss über ihre nothwendige Normalgrösse, noch gestattet die directe Bestimmung der täglichen Ausgaben einen gültigen Rückschluss auf dieselbe, noch endlich sind wir im Stande, den mit den Functionen verknüpften Stoffverbrauch theoretisch zu berechnen. Vor Allem kommt hierbei in Betracht, dass die in den Organismus eingeführten Massen die in ihm vorhandenen und organisirten nicht einfach verdrängen, sondern dass sich die austretenden Moleküle bis zu einem gewissen Grade unabhängig von der Zufuhr aus ihren bisherigen Verbindungen abtrennen.

Die Quantität der Nahrung kann in weiten Grenzen wechseln, dasselbe gilt aber auch von den Ausgaben; auch sie sind keine constante lediglich von der Intensität des normalen Stoffumsatzes bestimmte Grössen, sondern hängen zunächst von den Einnahmen ab, aber letztere richten sich keineswegs nach den ersteren. So lange das Körpergewicht unverändert bleibt, muss die Summe der Ausgaben jene der Einnahmen decken, allein die absoluten Grössen beider können dabei ausserordentlich verschieden sein. Ebenso wenig führt ein anderer Weg, den man eingeschlagen hat, zum gewünschten Ziele. Man liess Thiere ohne alle Nahrung, und eliminirte dadurch alle Einnahme mit Ausnahme des inspirirten Sauerstoffs, ermittelte die Grösse der Ausgaben, die nun allerdings nur vom Organismus selbst geliefert werden konnten, und berechnete daraus die diesen Ausgaben adäquaten zur Deckung nöthig gewesenen Einnahmen; dieser Weg schliesst die Voraussetzung in sich ein, dass die Ausgaben hungernder Thiere dieselben seien, wie die normal ernährter, aber die Voraussetzung ist entschieden falsch. Aber gesetzt auch, wir hätten durch den Vergleich der Einnahmen mit den Ausgaben bei vollständiger Ernährung und gleichbleibendem Körpergewicht einen Ausdruck für die zur Erhaltung dieses Gleichgewichtszustandes nöthige Grösse der Einnahmen gefunden, so wäre diese Grösse nur als Ausdruck des ganz besonderen Falles und der dabei gegebenen Bedingungen zu verwerthen, denn wir wissen, dass der Bedarf der Einnahme auch bei einem und demselben Individuum keine constante Grösse ist, sondern von einer Fülle von Umständen abhängig ist, von allen jenen, die auf die Energie des Stoffwechsels mehr oder weniger bestimmend einwirken. Die Grösse des Bedarfs wäre dabei nicht nur allein für jede Thierspecies, sondern für jedes einzelne Individuum unter den verschiedenen erdenklichen Lebensbedingungen zu finden. Wenn man dem ungeachtet Zahlen für den täglichen Bedarf an den einzelnen Nahrungsstoffen aufgestellt hat, so sind diese Zahlen aus statistisch-empirischen Daten abgeleitete Werthe, die sich von der Wahrheit vielleicht nicht allzusehr entfernen, wenn sie auf eine möglichst grosse Anzahl von Individuen bezogen werden, die aber für das einzelne Individuum ohne alle Geltung sind, und selbst als Durchschnittszahlen vor einer ernsten Kritik nicht Stand halten.

Ebenso wenig nun, als ein allgemeiner Ausdruck für die Grösse der Einnahmen und Ausgaben des Thierkörpers möglich ist, ebenso wenig ist die Vertheilung der Ausgaben auf die verschiedenen Excretionsorgane bei verschiedenen Thieren, ja selbst nicht einmal bei Thieren derselben Classe eine gleiche; es existirt keine allgemein

gültige Stoffwechselgleichung; die bei einem Thier hierfür aufgefundenen Werthe, oder die auf die Gewichtseinheit dieser Thiere berechneten können daher durchaus nicht auf ein anderes übertragen und so verwerthet werden, es wären also auch diese Werthe für jedes Thier gesondert festzustellen.

Unter solchen Umständen würde es dem Zwecke dieses Werkes wenig entsprechen in das Detail der quantitativen Stoffwechseluntersuchungen, so schätzenswerthe Aufschlüsse sie auch sonst gebracht haben, näher einzugehen. Wir beschränken uns daher darauf, einige die Vertheilung der Ausgaben auf die verschiedenen Ausscheidungsorgane betreffende Thatsachen mitzutheilen.

Vor Allem zeigen sich in dieser Beziehung ausserordentliche Verschiedenheiten bei den verschiedenen Thierclassen, und namentlich bei Herbivoren und Carnivoren. Zerlegt man die Ausgaben in Wasser, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Salze, und vergleicht, wie sich diese Elemente der Ausscheidungen auf die verschiedenen Excretionsorgane vertheilen, so kommt man bei der Betrachtung der Ausscheidungen der Herbivoren und Carnivoren zu dem Resultate, dass bei den Herbivoren bei Weitem mehr durch Haut und Lunge ausgeschieden wird, als durch den Harn, während bei den Carnivoren das Verhältniss das umgekehrte ist. Die Verschiedenheit der Vertheilung bezieht sich ganz besonders auf das Wasser und den Stickstoff; dies macht nachstehende aus Beobachtungen von Boussingault an einem Pferde und von C. Schmidt an einer Katze construirte Tabelle anschaulich.

Es kommen von 100 Thln. aufgenommenem	auf die Excremente		auf den Harn		auf die Perspiration	
	Herbivoren	Carnivoren	Herbivoren	Carnivoren	Herbivoren	Carnivoren
Wasser . .	61,8	1,2	5,9	82,9	32,3	15,9
Kohlenstoff .	34,6	1,2	2,7	9,5	62,7	89,4
Wasserstoff .	40,3	1,1	2,5	23,2	57,2	75,6
Stickstoff. .	55,7	0,2	27,1	99,1	17,2	0,7
Sauerstoff .	41,4	0,2	1,0	4,1	57,6	95,7
Salze	85,5 (Salze und Schwefel)	92,9	16,2 (Salze und Schwefel)	7,1	—	—
Schwefel . .		50,0		50,0	—	—

Aus dem bedeutenden Gewichte der Excremente und der damit austretenden Elemente geht hervor, dass von den Einnahmen ein verhältnissmässig viel geringerer Theil bei den Herbivoren wirklich assimilirt wird, als bei den Carnivoren. Reduciren wir aber obige Werthe auf 100 Thle. assimilirter Stoffe, die durch Harn und Perspiration ausgeschieden werden, so erhalten wir folgende Zahlen:

Es kommen von 100 Thln. resorbirtem	auf den Harn		auf die Perspiration	
	Herbivoren	Carnivoren	Herbivoren	Carnivoren
Wasser.	12,8	83,9	87,2	16,1
Kohlenstoff . . .	4,3	9,6	95,7	90,4
Wasserstoff . . .	4,2	23,4	95,8	76,6
Stickstoff	61,2	99,2	38,8	0,8
Sauerstoff	1,7	4,2	98,3	95,8

Bezüglich der Ausscheidungsverhältnisse der Omnivoren wurden von Boussingault Versuche an einem Schweine angestellt. Das Resultat derselben ist in der folgenden Tabelle enthalten.

Nahrung in 24 Stunden	Auf 100 Thle. Einnahme wurden entleert:		
	Excremente	Harn	Haut und Lunge
6525 Grm. Kartoffeln	19,9	46,8	33,3

Diese Vertheilung der Ausgaben steht im Allgemeinen jener der Fleischfresser näher, als der der Herbivoren.

Für den Menschen hat Valentin aus seinen Versuchen folgende Zahlen abgeleitet, welche aber einer Verallgemeinerung nicht fähig sind, und höchstens dazu dienen können, zu constatiren, dass auch bei dem Menschen durch den Darm die geringste Ausscheidung stattfindet.

Auf 100 Theile Einnahmen wurden ausgeschieden:

a) durch den Darm . . . . 6,7 Proc.
b) durch die Nieren . . . . 49,3 „
c) durch Haut und Lunge . . . . . 42,6 „

Das Körpergewicht betrug 53,4 Kilo; im Mittel betrug das Gewicht der in 24 Stunden genossenen Nahrung inclusive des Getränkes 2924 Grm. und es wurden entleert 191 Grm. Excremente, 1448 Grm. Harn, und 1247 Grm. durch die Perspiration. Im Körper blieb ein Ueberschuss von 38 Grm. Das gefundene Verhältniss zwischen Nieren- und Perspirationsausscheidung ist von dem anderer Beobachter, wie z. B. Barral's, sehr abweichend. In den Beobachtungen des Letzteren kamen auf 1000 Thle. Ausgaben nicht weniger als 65,50 Proc. auf die Perspiration. Es liegt in der Natur der Sache, dass dieses Verhältniss ein sehr schwankendes sein muss, weil erfahrungsgemäss Nieren- und Hautsecretion bis zu einem gewissen Grade vicarirend sind.

Wesentlich verschieden von der Ernährung der Thiere ist die der Pflanze. Die Nahrungsmittel der Pflanze sind ihren Bestandtheilen, sofern dieselben organische sind, weder gleichartig noch gleichwerthig. Von den organischen Bestandtheilen der Pflanzen finden wir keinen einzigen in den Medien, mit welchen die Pflanze in Wechselwirkung treten kann. Es unterliegt gegenwärtig nicht dem geringsten Zweifel mehr, die Pflanze ist das synthetische Laboratorium, in welchem aus anorganischen Materien die zahlreichen organischen Verbindungen gebildet werden, denen wir im Leibe der Pflanzen begegnen. Aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak unter Mitwirkung von Schwefel der schwefelsauren Salze und gewissen anorganischen Bestandtheilen der Erdrinde erzeugen die Pflanzen ihre Organe, erzeugen sie Albuminate, Kohlehydrate und Fette, erzeugen sie damit das Blut der Thiere, und in dem Blute und Fleische der pflanzenfressenden Thiere verzehren die fleischfressenden Thiere im eigentlichen Sinne nur die Pflanzenstoffe, von denen die ersteren sich ernährt haben. Die Fleischnahrung der Thiere enthält demnach den nahrhaften Bestandtheil der Pflanzen nur aufgespeichert und in concentrirtestem Zustande.

Die Ernährung der Pflanze ist ferner, vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, ein Reductionsprocess; die Pflanzen nehmen aus der Luft und aus dem Boden Kohlensäure auf, allein sie assimiliren sich

diese Kohlensäure nicht als solche, sondern sie reduciren dieselbe in ihrem Organismus, behalten den Kohlenstoff zum Aufbau ihres Leibes zurück und geben den Sauerstoff der Luft wieder. Auch das von den Pflanzen aufgenommene Wasser wird von ihnen nur zum Theil als solches assimilirt, und die Annahme, dass ein Theil des Wassers mit dem Kohlenstoff der Kohlensäure direct in Verbindung trete, ist nur für eine beschränkte Anzahl von Verbindungen, für die Kohlehydrate, zulässig; alle anderen organischen Verbindungen der Pflanze enthalten entweder ein Plus oder ein Minus von Wasserstoff, ja einige bestehen sogar nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Wachs, Harze, flüchtige Oele, Kautschuk sind alle durch ein Plus von Wasserstoff gekennzeichnet.

Wenn sonach der Wasserstoff der organischen Verbindungen der Pflanzen von dem Wasser stammt, so muss dasselbe in ähnlicher Weise reducirt werden wie die Kohlensäure. Am wahrscheinlichsten ist es, dass in der Pflanze beide Verbindungen gleichzeitig zersetzt und der Sauerstoff aus beiden abgeschieden wird. Zum Theil bleibt derselbe mit den neugebildeten Radicalen verbunden, zum Theil aber entweicht er in die Atmosphäre. Aehnlich endlich ist auch die Aufnahme des Stickstoffs aus dem Ammoniak, insofern letzteres nicht als solches an stickstofffreie Verbindungen tritt — begleitet von einem Austritt des Wasserstoffs und Eintritt organischer Radicale (organische Basen, Amide etc.), und die Assimilation des Schwefels aus dem Schwefel der vom Boden aufgenommenen schwefelsauren Salze beruht natürlich auch auf einer Reduction der letzteren.

Die zu ihrer Entwickelung nöthigen anorganischen Salze erhält die Pflanze als solche fertig gebildet, und zwar aus dem Boden. Endlich müssen wir noch auf einen anderen Unterschied der Ernährung der Pflanzen und Thiere hinweisen: Die Pflanze nimmt während ihrer Entwickelung und bis zu einer durch die Art ihrer Entwickelung gesetzten Grenze fortwährend an Masse zu, ihre assimilirende Thätigkeit ist eine aufspeichernde; die Ernährung des erwachsenen Thieres dagegen besteht unter normalen Verhältnissen nur in dem Wiederersatz der durch den Stoffwechsel umgesetzten und der Luft und dem Boden wiedergegebenen Gewebsbestandtheile (vgl. unter Stoffwechsel). *G-B.*

Ersbyit, wasserfreier Skolezit von Pargas, $CaO.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$ nach N. Nordenskiöld's [1]) Analyse, nach A. Nordenskiöld [2]) nach zwei Richtungen unter 90° 22′, vielleicht 90° spaltbar, wurde früher für Wernerit gehalten. Die Uebereinstimmung in der Formel genügt jedoch nicht, dieses Mineral dem Labradorit zuzuzählen, weil die Spaltungsflächen nicht für die Identität sprechen. *K.*

Erstarren, Erstarrungspunkt s. unter **Schmelzpunkt** Bd. VII, S. 362.

Erubescit, syn. **Buntkupferkies.**

Erucasäure. Eine der Oelsäurereihe angehörende Fettsäure;

---

[1]) Schweigg. Journ. Bd. XXXI, S. 435.
[2]) C. Rammelsberg, Handb. d. Mineralchem. S. 595.

von Darby[1]) als Bestandtheil des fetten Oels von weissem Senf (*Semen erucae* der Officinen, daher der Name) und schwarzem Senf nachgewiesen. Formel: $C_{44} H_{42} O_4$ oder $HO . C_{44} H_{41} O_3$. Nach Städeler[2]) ist die Erucasäure wahrscheinlich identisch mit der isomeren Fettsäure des Rapsöls, der Brassinsäure (s. Bd. II, 2, S. 342). Sie unterscheidet sich von der Behenstearinsäure $C_{44} H_{44} O_4$ von Völckel (Bd. II, 2, S. 765), wie die Oelsäure ($C_{36} H_{34} O_4$) von der Stearinsäure ($C_{36} H_{36} O_4$).

Zur Darstellung der Säure wird das fette Oel am besten von weissem Senf (das Oel von schwarzem Senf enthält, nach Darby, auch Stearinsäure) mit Bleioxyd verseift, die Seife mit Aether behandelt, um ölsaures Blei zu lösen, die unlösliche Bleiseife mit Säure zersetzt und aus Alkohol krystallisirt, bis die Säure einen constanten Schmelzpunkt zeigt. Die Erucasäure ist weiss, krystallisirt in glänzenden Nadeln, löst sich in Alkohol und Aether, schmilzt schon bei 34° C. Die Säure zeigt die Eigenschaften der fetten Säuren; ihre Salze verhalten sich auch wie die Salze solcher Säuren. Der erucasaure Baryt, $BaO . C_{44} H_{41} O_3$, und das Bleisalz, $PbO . C_{44} H_{41} O_3$, werden leicht durch Fällung als weisse Niederschläge erhalten. Das Natronsalz ist in Wasser und Alkohol löslich. Das erucasaure Silberoxyd, $AgO . C_{34} H_{41} O_3$, ist ein weisser käsiger Niederschlag, der sich am Lichte leicht färbt. *Fe.*

Erucin nannte Simon[3]) einen nach seiner Annahme eigenthümlichen Körper, den er aus weissem Senfsamen (*Semen erucae*) darstellte, indem er den Samen mit Wasser eingeweicht stehen liess, dann mit Aether extrahirte und den Auszug verdampfte; nach einiger Zeit sollen sich Krystalle von Erucin bilden, die sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether und Oelen lösen; sie sollen frei von Schwefel sein. Weiteres ist nicht bekannt. *Fe.*

Ervalenta. Unter diesem Namen ward vor einiger Zeit ein Mehl als Nahrungsmittel mit viel Charlatanerie empfohlen; es ist wesentlich nur Linsenmehl.

Ervum. Der Samen von *Ervum Lens* L., einer Leguminose, sind die Linsen, sie enthalten nach Krocker[4]) im luftrockenen Zustande 34 bis 35 Proc. Stärkmehl; Horsford[5]) fand in 100 Thln. 30,4 stickstofffreie Bestandtheile auf 2,6 Asche und 13,0 Wasser.

Poggiale[6]) fand in 100 Thln. lufttrockener Substanz die unter I. angegebenen Bestandtheile; Fresenius nimmt im Mittel die unter II. angegebene Zusammensetzung an:

	I.	II.
Stärke	44,0 (Stärke + Gummi)	35,5
Gummi		7,0
Zucker	—	1,5
Legumin	29,0	25,0
Fett	1,5	2,5
Faser, Pektin etc.	7,7	12,0
Asche	2,4	2,3
Wasser	15,4	14,0

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 1. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 133. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XLIV, S. 593. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 224. — [5]) Ebendas. S. 199. — [6]) Journ. de pharm. [3.] T. XXX, p. 180, 255; Chem. Centralbl. 1856. S. 753.

Levi fand in Linsen aus Worms 2,06 Proc. Asche (Nro. 2) von der in (Nro. 1) gegebenen Zusammensetzung:

	1.	2.		1.	2.
Kali	34,6	10,8	Kieselsäure	1,3	17,6
Natron	9,5	—	Phosphorsäure	36,2	12,3
Kalk	6,3	52,3	Schwefelsäure	—	1,0
Mangan	2,5	3,0	Chlornatrium	7,6	2,1
Eisenoxyd	2,0	0,9			

Das Stroh der Linsenpflanze ist noch nicht näher untersucht, es enthält nach Boussingault 0,01 Proc. Stickstoff; nach Sprengel enthält das lufttrockene Stroh 27 Proc. durch Wasser und 34 Proc. durch verdünnte Lauge ausziehbare Bestandtheile, 37 Proc. Faser und 3,9 Proc. Asche; die letztere hat die unter 2. oben gegebene procentische Zusammensetzung.

Nach Schwerz liefert eine Hectare Feld etwa 1360 Kilogrammen Körner uud 3700 Kilogrammen Stroh, in ersteren etwa 30, im letzten nahe 144, im Ganzen also 174 Kilogrammen Aschenbestandtheile (Fresenius). *Fe.*

Eryglaucin, syn. Erythoglaucin.

Eryglucin s. Erythroglucin.

Eryl nennt Berzelius ein Radical $C_{26} H_7$, welches er in einigen Derivaten des Benzoylwasserstoffs annimmt (s. Bd. II, 1, S. 933).

Erypikrin, syn. Erythrinbitter.

Erysimum Alliaria L., *Alliaria officinalis* Dec., Knoblauchkraut, ein häufiges Unkraut, enthält im Kraut Allylrhodanür (Wertheim[1]); aus dem Samen erhielt Pless[2]) 0,6 Proc. ätherisches Oel, das ein Mal allein Allylrhodanür enthielt, ein anderes Mal neben diesem noch $^1/_9$ Allyloxyd (Knoblauchöl).

Erythrarsin, Erytrarsin s. unter Kakodyloxyd Bd. II, 1, S. 274.

Erythreïn, Erythrinroth, Flechtenroth, nennt Heeren ein Product der Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Erythrinsäure; nach Heeren bildet sich neben dem Erythrinroth noch ein weinrothgefärbter Körper und eine gelbe Substanz; durch Versetzen der wässerigen Lösung mit festem kohlensauren Ammoniak oder mit Kochsalz wird unreines Flechtenroth aus seiner wässerigen Lösung gefällt; der Niederschlag wird in Weingeist gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und dann mit Ammoniak behandelt; beim Verdampfen dieser Lösung bleibt das Erythrinroth als dunkelrothe, leicht in Alkohol, schwierig in Wasser, nicht in Aether lösliche Masse zurück (Heeren). Das Erythreïn ist ein Bestandtheil der Orseille und des *Pourpre française*, und wahrscheinlich unreines Orceïn (s. d. 1. Aufl. Bd. V, S. 725). *Fe.*

Erythrelinsäure nennt Stenhouse[3]) ein Zersetzungsproduct der Erythrinsäure, welches sich beim Kochen derselben mit Kalk

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 52. — [2]) Ebendas. Bd. LVIII, S. 36. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 75.

oder Baryt in wässeriger Lösung neben Pikroerythrin bildet; diese Säure verhält sich im Wesentlichen ähnlich der Orsellinsäure, giebt dieselben Zersetztungsproducte wie diese, nur ist sie etwas weniger löslich in Wasser als die Orsellinsäure, krystallisirt in glimmerartigen Blättchen, und bildet eine in langen Säulen krystallisirbares leicht lösliches Barytsalz. Wahrscheinlich ist Erythrelinsäure identisch mit Orsellinsäure. *Fe.*

Erythride nennt Berthelot die Verbindungen von Säuren mit dem von ihm Erythrit genannten, weil nach seiner Ansicht dem Mannit analogen Erythroglucin (s. d. Art. S. 840).

Erythrin von Kane ist das unreine Pseuderythrin von Heeren, der sogenannte Erythrinsäure-Aether (s. S. 836).

Erythrin, syn. Kobaltblüthe.

Erythrinbitter von Heeren, Erypikrin, Pikroerythrin von Schunck, Amarythrin von Kane; Zersetzungsproduct der Erythrinsäure, von Heeren zuerst bemerkt, dann von Kane dargestellt, und endlich von Schunck näher untersucht, worauf Strecker und Schunck, zuletzt Hesse[1]) nähere Angaben hinsichtlich seiner Zusammensetzung, Bildung und Zersetzungsproducte machten (s. Bd. VI, S. 504). Berthelot nimmt die Formel $C_{28}H_{19}O_{16}$ an, nach ihm ist dieser Körper einfach-orsellinsaures Erythroglucin (s. d. Art. S. 840).

Erythrinroth s. Erythreïn.

Erythrinsäure von Schunck, Erythrin von Heeren. Eine gepaarte farblose Flechtensäure, von Heeren[2]) (1830) entdeckt, zuerst näher von Schunck[3]), dann auch von Stenhouse[4]) untersucht. Formel: $C_{20}H_{11}O_{10}$ oder $C_{40}H_{22}O_{20}$; Hesse[5]) nimmt die Formel $C_{56}H_{30}O_{28}$ an ($C_{28}H_{15}O_{14}$ von Strecker[6]) als möglich angegeben), das lufttrockene Erythrin ist $C_{56}H_{34}O_{32}$. Nach Berthelot ist das Erythrin $C_{44}H_{25}O_{22}$; er betrachtet es als ein zweifach-orsellinsaures Erythroglucin (s. d. Art. S. 840). Schunck hatte zuerst die Formel $C_{34}H_{19}O_{15}$ angenommen, Stenhouse fand die Zusammensetzung $C_{20}H_{11}O_{10}$; Gerhardt nimmt die Formel $= C_{32}H_{16}O_{16}$. Heeren stellte diesen Körper zuerst aus der *Roccella tinctoria* dar; Schunck und Stenhouse benutzten dieselbe Flechte *var. fuciformis* (*Roccella Montagnei*) als Angolaflechte bezeichnet; nach Münter und Laurer ist diese Flechte *Rocc. fuciformis* Ach.

Heeren stellt die Erythrinsäure durch Ausziehen der Flechte mit Alkohol oder Ammoniak dar. Beim Ausziehen mit Alkohol darf die Einwirkung nicht zu lange dauern, und die Temperatur nicht über 60° C. steigen, weil sich sonst ein Zersetzungspunkt (s. unten S. 835 u. 836) bildet; die heisse alkkoholische Lösung wird mit dem doppelten Volumen Wasser und etwas geschlämmter Kreide versetzt, und sogleich fil-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 320. — [2]) Schweigg. Journ. Bd. LIX, S. 313. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 64. — [4]) Ebend. Bd. LXVIII, S. 72. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 304. — [6]) Ebend. Bd. LXVIII, S. 111.

trirt, wo dann unreines Erythrin sich abscheidet. Oder man übergiesst die Flechte mit concentrirtem Ammoniak, lässt dieses einige Zeit einwirken; die ammoniakalische Flüssigkeit wird nach dem Abpressen zuerst mit Chlorcalcium versetzt, um Roccellsäure abzuscheiden, das Filtrat mit Salzsäure gefällt, darauf durch Erhitzen der Flüssigkeit mit dem gallertartigen Niederschlag wieder gelöst, worauf sich beim Erkalten pulveriges Erythrin abscheidet (Heeren).

Schunck stellt die Erythrinsäure durch Auskochen der Flechte mit Wasser dar, wo beim Erkalten die Flechtensäure sich abscheidet, während Pikroerythrin und Orcin in Lösung bleiben. Es wird hier aber immer nur sehr wenig Erythrinsäure erhalten, da sie zum Theil zersetzt wird. Es ist jedenfalls zweckmässiger, die Flechten bei gelinder Wärme mit Zusatz von Alkali auszuziehen; Stenhouse erwärmt zu dem Ende die geschnittenen Flechten einige Stunden mit Wasser, setzt dann etwas Kalkhydrat hinzu; die Masse wird einige Male gut umgerührt und, nachdem sie sich abgesetzt hat, die klare Flüssigkeit abgezogen und der Rückstand noch einige Male mit Wasser behandelt, die Flüssigkeit wird mit Salzsäure übersättigt (nach Hesse besser mit Kohlensäure), der Niederschlag abgewaschen, getrocknet und in der Wärme in Alkohol gelöst (wobei die Temperatur nicht bis zum Sieden der Flüssigkeit erhöht werden darf), und umkrystallisirt; die nicht ganz reine Erythrinsäure wird durch Behandeln mit Thierkohle und Krystallisiren rein erhalten, wobei zweckmässig der heissen alkoholischen Lösung etwas Wasser bis zur anfangenden Trübung zugesetzt wird.

Stenhouse erhielt so aus den reichen Flechten gegen 12 Proc. roher Flechtensäure.

Die Erythrinsäure scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in sternförmig gruppirten feinen Nadeln ab, die geruchlos und geschmacklos sind; sie löst sich in 240 Thln. kochendem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten flockig oder krystallinisch ab; sie löst sich leicht in Alkohol, besonders in der Wärme, und in Aether; die Lösungen reagiren nach Schunck schwach sauer, nach Stenhouse neutral. Die wasserhaltende Säure verliert bei 100° C. 4 Aeq. (5,7 Proc.) Wasser; die wasserfreie Säure schmilzt bei 137° C. ohne beim Erkalten wieder krystallinisch zu erstarren.

Die Erythrinsäure zeigt ganz die gleichen Reactionen wie die anderen Flechtensäuren, Lecanorsäure und die Orsellsäuren, und kann als eine gepaarte Säure angesehen werden. Durch Erhitzen auf 200° C. wird Erythrin kaum merkbar zersetzt; bei höherer Temperatur wird es zersetzt, es bilden sich Orcin und Kohlensäure. Schon beim längeren Kochen mit Wasser findet Zersetzung statt, es bildet sich Orsellinsäure und Pikroerythrin:

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{20}}_{\text{Erythrinsäure}} + 2HO = \underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}} + \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure.}}$$

Oder:

$$C_{56}H_{30}O_{28} + 2HO = C_{24}H_{16}O_{14} + 2(C_{16}H_8O_8).$$

Bei fortgesetztem Kochen zerfällt die Orsellinsäure dann weiter in Orcin ($C_{14}H_8O_4$) und Kohlensäure (C_2O_4).

Beim Kochen der Erythrinsäure mit Alkohol bildet sich ein krystallisirbarer Körper, Erythrinsäure-Aether nach Stenhouse (s. unten); bei fortgesetztem Kochen findet jedenfalls eine weitergehende

Zersetzung und Bildung von Orsellinsäure-Aether und Pikroerythrin statt. Holzgeist wirkt beim Kochen auf Erythrinsäure wie Alkohol.

Die Alkalien zersetzen in Lösung die Erythrinsäure beim Erwärmen sehr rasch; wird die wässerige Lösung der Säure mit etwas Baryt oder Kalk versetzt gekocht, so bildet sich sogleich Pikroerythrin neben Kohlensäure und einer Säure, die Stenhouse Erythrelinsäure (Orsellinsäure) nennt, sie ist der Alpha-Orsellinsäure sehr ähnlich und wahrscheinlich sogar damit identisch; sie zerfällt beim weiteren Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit leicht weiter in Orcin und Kohlensäure.

Wird Erythrinsäure mit Kalk bei 80° C. erhitzt, so zersetzt sie sich in kurzer Zeit vollständig, und Säuren fällen dann die Lösung nicht mehr; wird das Gemenge nur so weit erhitzt, bis sich etwas kohlensaurer Kalk abscheidet, oder wird eine Lösung von Erythrinsäure in warmer Natronlauge nach kurzer Zeit gefällt, so geben Säuren einen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt das Ansehen und die Zusammensetzung der reinen Erythrinsäure hat, und auch wie diese bei 137° C. schmilzt, dabei zerfällt er aber sogleich unter Entwickelung von Kohlensäure, und dadurch unterscheidet er sich wesentlich von Erythrinsäure (Hesse).

Die Lösung der Erythrinsäure in Ammoniak absorbirt an der Luft schnell und reichlich Sauerstoff, sich schön roth färbend (s. Orcein und Orseille Bd. V, S. 725 u. 743); nach Heeren bilden sich hierbei verschiedene Producte, hauptsächlich Erythrinroth, daneben aber auch noch ein weinrother und ein gelb gefärbter Körper (s. Erythrein). Auf dieser Veränderung beruht die Umwandlung der Flechten in Orseille und Persio (s. d. Art.); eine Lösung der Flechtensäure mit Ammoniak erhitzt und der Luft ausgesetzt, giebt mit Chlorcalcium gefällt den französischen Purpur (Heeren[1]). Chlorkalklösung färbt die Flechtensäure zuerst violett, welche Farbe durch mehr Chlorkalk zerstört wird.

Eine alkoholische Lösung der Säure wird durch wenig Eisenchlorid purpurroth, und auf Zusatz von Ammoniak gelb, ohne Abscheidung von Eisen; erst beim Sieden bildet sich ein Niederschlag, mehr Eisenchlorid färbt die Lösung sogleich braunroth. Eine ammoniakalische Lösung der Säure giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen schwarz wird, indem sich zugleich viel Silberspiegel bildet. Goldchlorid erleidet mit der alkoholischen Lösung der Flechtensäure erhitzt keine Veränderung.

Concentrirte Schwefelsäure löst Erythrin in der Kälte, und Wasser scheidet es wieder unverändert ab; beim Erhitzen mit Schwefelsäure findet aber Zersetzung und Entwickelung von schwefliger Säure statt. Auch kochende Salzsäure löst die Erythrinsäure, die aus kochender verdünnter Salzsäure erhaltenen Krystalle schmelzen bei 137° C. unter Entwickelung von Kohlensäure wie die durch kurze Einwirkung von Alkalien veränderte Erythrinsäure. Salpetersäure löst in der Kälte Erythrin ohne Entwickelung von salpetriger Säure, eine gelbe in Alkohol lösliche durch Wasser fällbare Substanz bildend; beim Verdampfen der alkoholischen Lösung scheiden sich amorphe Flocken und anscheinend krystallinische Massen ab; Oxalsäure hatte sich nicht gebildet. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird die Erythrinsäure zersetzt unter Entwickelung salpetriger Säure (Hesse).

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 356.

Brom verwandelt die in Wasser gelöste Erythrinsäure in ein gelbes nicht weiter untersuchtes Harz. Wird Erythrinsäure mit wasserhaltendem Aether übergossen und langsam mit Brom versetzt, so bildet sich Quadribromerythrinsäure, $C_{56}H_{26}Br_4O_{28}$, die durch Abwaschen mit Wasser gereinigt wird. Die Säure bildet weisse kuglige Krystallmassen, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, aber wenig in kaltem Aether. Die alkoholische Lösung ist sauer, und giebt mit essigsaurem Blei einen weissen amorphen Niederschlag. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid purpurviolett, durch mehr braunroth; unterchlorigsaures Natron färbt sie vorübergehend blutroth. Beim Kochen mit Alkohol zersetzt sich das Quadribromerythrin ziemlich leicht in zweifach-gebromten Orsellinsäure-Aether und in gebromtes Pikroerythrin. Beim Erhitzen backt die Bromerythrinsäure etwas über 100° C. zusammen, schmilzt bei 139° C. zu einer farblosen schaumigen Masse, bei höherer Temperatur entwickelt sie saure Dämpfe und verbrennt (Hesse).

Chlor wirkt auf in Wasser suspendirte Erythrinsäure zersetzend ein, ein grosser Theil löst sich, während sich zugleich eine gelbe harzige chlorähnlich riechende Substanz bildet (Hesse).

Die Erythrinsäure ist eine sehr schwache und überdies leicht zersetzbare Säure, daher die Salze derselben nicht näher untersucht sind; sie bildet meist lösliche Verbindungen. Erythrinsäure giebt mit Kali, Natron, Kalk und Magnesia basisch reagirende Lösungen, aus denen Kohlensäure zuerst Erythrinsäure fällt, nach einigen Tagen geben sie mit Säuren keinen Niederschlag mehr. Die alkoholische Lösung der Säure wird durch essigsaures Blei nicht gefällt; mit Bleiessig giebt sie einen reichlichen weissen Niederschlag (59,1 Bleioxyd enthaltend). Die mit Magnesia frisch bereitete Lösung der Erythrinsäure giebt mit essigsaurem Blei einen weissen amorphen Niederschlag, der zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen $= 4\,PbO\,.\,C_{56}H_{30}O_{28}$ ist, er färbt sich beim Trocknen röthlich (Hesse).

Das beim Kochen von Erythrinsäure mit Alkohol entstehende Product, erythrinsaures Aethyloxyd oder Erythrinsäure-Aether genannt, $2\,C_4H_5O\,.\,C_{40}H_{20}O_{28}$ von Stenhouse, Pseudoerythrin von Heeren, Erythrin von Kane[1]) ist wahrscheinlich orsellinsaures Aethyloxyd[2]), $C_4H_5O\,.\,C_{16}H_7O_7$ (Strecker). Es bildet neben Pikroerythrin sich leicht beim mehrstündigen Kochen von Erythrinsäure und starkem Alkohol (1 Thl. mit 10 Thln.); man lässt den Weingeist verdampfen, und krystallisirt nöthigenfalls mit Zusatz von Thierkohle aus Alkohol um. Der Erythrinsäure-Aether bildet weisse blättrige oder nadelförmige Krystalle, er löst sich leicht in Alkohol, schmilzt etwas über 120° C. (132° C. nach Hesse); er wird bei höherer Temperatur so wie beim Kochen mit alkalischen Flüssigkeiten zersetzt, giebt Orcin und Kohlensäure; Ammoniak und Chlorkalklösung färben den Aether ähnlich wie die Erythrinsäure. Diesen Eigenschaften wie

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 32.

[2]) Dieser Körper enthielt in 100 Thln.:

	Gefunden	Berechnet	
		$C_{48}H_{30}O_{20}$	$C_{20}H_{12}O_8$
Kohlenstoff	60,7	60,2	61,1
Wasserstoff	6,3	6,3	6,1

auch der Zusammensetzung nach hat man hinreichend Grund, diese Verbindung als identisch mit dem Lecanorsäure-Aether und dem Orsellinsäure-Aether anzunehmen (s. Bd. IV, S. 790, Bd. V, S. 752). Eine heisse wässerige Lösung des Aethers gab mit heissem Bleiessig versetzt einen weissen Niederschlag, der etwa 70 Proc. Bleioxyd enthielt neben 18,8 Kohlenstoff und 1,6 Wasserstoff und 8,8 Sauerstoff, entsprechend den Aequivalentverhältnissen $4\,PbO\,.\,C_{20}H_{10}O_7$, doch ist eine rationelle Formel nicht anzugeben, da man nicht weiss, ob nicht auch Essigsäure in dem Niederschlag ist.

Der Aether bildet mit Kalkmilch versetzt eine auch in Alkohol unlösliche Verbindung; gelöstes kohlensaures Natron löst den Aether beim Kochen und scheidet ihn beim Erkalten wieder ab. Chlor und Brom zersetzen den Aether leicht, 2 Aeq. Wasserstoff darin substituirend. Jod wirkt nicht auf den Aether. Salpetersäure zersetzt ihn, und bildet neben anderen Producten einen farblosen krystallinischen Körper, $C_{16}H_{10}O_{12}$ (Hesse).

Erythrinsaures Methyloxyd von Stenhouse ist demnach auch wahrscheinlich alpha-orsellinsaures Methyloxyd, identisch mit lecanorsaurem Methyloxyd. Formel: $C_2H_3O\,.\,C_{16}H_7O_7$ oder $2\,C_2H_3O\,.\,C_{40}H_{20}O_{18}$ nach Stenhouse[1]). Dieser Körper wird in ähnlicher Weise wie der vorhergehende durch Kochen von Erythrinsäure mit Holzgeist dargestellt; er krystallisirt in flachen spiessigen und blätterigen Krystallen, und zeigt ähnliches Verhalten wie der Erythrinäther. *Fe.*

Erythrische Säure, syn. **Alloxan** (s. Bd. I, S. 539).

Erythrit, fleischrother Feldspath von Kilpatrik in Schottland.

Erythrit nennt Berthelot das Erythroglucin, als analog dem Mannit.

Erythrobetinsäure nennt Meier[2]) eine sehr veränderliche nicht näher untersuchte Säure, welche in den rothen Rüben (*Beta vulgaris* L.) enthalten ist. Zu ihrer Darstellung wird der wässerige Auszug der getrockneten Wurzel mit einfach-essigsaurem Blei gefällt, man kocht den Niederschlag mit Wasser aus und zersetzt ihn dann durch Oxalsäure und Weingeist bei höchstens 60° C., worauf die Lösung bei 40° bis 50° C. verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt wird, welcher Xanthobetinsäure löst, Erythrobetinsäure aber zurücklässt. Durch langsames Verdampfen der wässerigen Lösung wird die Erythrobetinsäure in undeutlichen Krystallnadeln erhalten, die in der Luft leicht zu einer braunen Flüssigkeit zerfliessen; sie ist leicht löslich in kaltem Wasser, ist unlöslich in Alkohol oder Aether. Die wässerige Lösung wird durch Säuren zersetzt, Alkalien färben sie braun; sie zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Abscheidung von Kohlensäure. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Silbersalz und Bleizuckerlösung gefällt, der letzte Niederschlag ist selbst in kochendem Wasser unlöslich; beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff zersetzt,

---

[1]) Dieser Körper enthält in 100 Thln.:

	Gefunden	Berechnet	
		$C_{44}H_{26}O_{20}$	$C_{18}H_{10}O_8$
Kohlenstoff	59,3	58,7	59,3
Wasserstoff	5,6	5,8	5,5

[2]) Buchn. Repert. [2.] Bd. XLV, S. 1; Pharm. Centralbl. 1847, S. 436.

erhält man ein Zersetzungsproduct der Erythrobetinsäure in farbloser Lösung. *Fe.*

Erythrodanum nannte Kuhlmann[1]) einen aus Krapp dargestellten rothen krystallinischen Farbstoff, der seinem Verhalten nach wesentlich Alizarin ist.

Erythrogen (von ἐρυθρός, roth, und γιγνομαι, werden). Dieser Name ist zwei ganz verschiedenen Körpern gegeben. Bizio[2]) nennt Erythrogen eine grüne krystallinische Substanz, welche er aus der Galle einer an Gelbsucht gestorbenen Person abgeschieden haben will; die Verwandtschaft der Substanz zum Stickstoff soll so gross sein, dass sie nicht nur den Stickstoff aus der Luft aufnimmt, sondern auch Salpetersäure unter Abscheidung von Sauerstoff, Ammoniak unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt; Angaben, die sehr wenig glaubhaft erscheinen. Dieser Körper löst sich in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether; er schmilzt bei 43° C., er röthet sich durch Aufnahme von Stickstoff aus der Luft, wie aus Salpetersäure oder Ammoniak; das Product soll identisch sein mit Blutroth, wofür kein Beweis gegeben ist.

Hope[3]) nimmt nach seinen Reactionen an, dass die Blumen zwei farblose Substanzen enthalten; diese Körper sind nicht dargestellt, er vermuthet aber dass das eine Chromogen durch Säuren roth wird, und dieses nennt er daher Erythrogen, während das andere durch Alkalien gelb wird (Xanthogen). Filhol meint nach neueren Versuchen, dass das Cyanin[4]) das Erythrogen von Hope sei. *Fe.*

Erythrogensäure entsteht, nach Bizio, beim Erhitzen seines Erythrogens (s. oben) in Sauerstoff; es soll eine ölige Flüssigkeit sein.

Erythroglucin, Erythromannit, Erythroglycin, Erythrit, Eryglucin, Pseudoorcin. Von Stenhouse[5]) (1848) zuerst dargestellt. Zersetzungsproduct des Pikroerythrins, welches unter Aufnahme der Elemente des Wassers zerfällt in Orcin und Erythroglucin (s. Bd. VI, S. 505).

Formel nach Stenhouse $C_{10}H_{13}O_{10}$, nach Strecker $C_8H_{10}O_8$; Gerhardt bezeichnet es $= C_{14}H_{16}O_{12}$; Berthelot betrachtet es als $C_{12}H_{15}O_{12}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_9\\H_6\end{matrix}\right\} O_{12}$, d. i. als einen sechsatomigen Alkohol.

Das Erythroglucin wird erhalten durch fortgesetztes Kochen von Pikroerythrin oder von Erythrinsäure mit Kali oder Kalk; man kann hierzu den Kalkauszug der Angolaflechte unmittelbar verwenden; nachdem die Flüssigkeit auf etwa $^1/_4$ ihres Volumens eingedampft ist, wird sie nach dem Erkalten mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat wird zur Syrupsdicke verdampft, und dann einige Tage mit absolutem Alkohol oder Aether macerirt, wobei sich Orcin, Harz und Farbstoff löst, während das Erythroglucin sich nach einigen Tagen in kleinen glänzenden Krystallen absetzt; diese werden nach dem Abgiessen der Mutterlauge mit wenig kaltem Alkohol abgewaschen, und dann aus kochen-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXIV, p. 225. — [2]) Schweigg. Journ. Bd. XXVII, S. 110. — [3]) Journ. f. prakt. Chem Bd. X, S. 269. — [4]) S. d. Art. Blattblau Bd. II, 2, S. 9; Compt. rend. T. L. p. 1182; Journ. de pharm. [3.] T. XXXVIII, p. 21. — [5]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 78; Bd. LXX, S. 228. — Strecker. Ebend. Bd. LXVIII, S 111 — Hesse, Ebend. Bd. CXVII, S. 327.

dem Alkohol oder Wasser krystallisirt. Der Zersetzungsprocess ist folgender:

$$\underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}} + \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythroglucin}} + C_2O_4.$$

Nach Berthelot bildet sich zuerst neben Erythroglucin Orsellinsäure, welche dann erst durch weitere Einwirkung des Alkalis in Orcin und Kohlensäure zerfällt; nach ihm zerfällt daher die Zersetzung in folgende zwei Perioden:

$$\underbrace{C_{28}H_{19}O_{16}}_{\text{Pikroerythrin}} + 4HO = \underbrace{C_{12}H_{15}O_{12}}_{\text{Erythroglucin}} + \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}}$$

und

$$C_{16}H_8O_8 = C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}}$$

Das Erythroglucin bildet grosse, aus wässeriger Lösung oft zolllange Krystalle des quadratischen Systems von schönstem Diamantglanz, von süssem Geschmack, von 1,501 specif. Gewicht; sie lösen sich leicht schon in kaltem Wasser, auch in heissem Alkohol sind sie löslich, aber nicht in Aether. Die Lösung reagirt vollkommen neutral und wirkt nicht polarisirend. Die Krystalle sind wasserfrei und verlieren bei 100° C. nicht an Gewicht, bei 120° C. schmelzen sie; bei höherer Temperatur zersetzen sie sich und verbreiten einen Geruch wie verbrannter Zucker. An offener Luft erhitzt lässt das Erythroglucin sich entzünden und brennt mit blauer Flamme. Die wässerige Lösung des Erythroglucins wird weder durch Blei- noch durch Kupfer- oder Silbersalze gefällt, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak. Wässerige reine oder kohlensaure Alkalien zersetzen es nicht; wird es mit Kalihydrat auf 220° C. erhitzt, so bildet sich essigsaures Kali und Wasserstoffgas:

$$\underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythroglucin}} + 2KO = \underbrace{2(KO.C_4H_3O_3)}_{\text{Essigsaures Kali}} + 2HO + 2H.$$

Chlorkalk oder Brom wirkt nicht auf Erythroglucin ein. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht zersetzend ein, beim Kochen verwandelt sie es in Oxalsäure. Wird Erythroglucin in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure getragen, die dabei ganz kalt erhalten wird, so löst es sich auf; setzt man dann Schwefelsäurehydrat hinzu (auf 1 Gewichtstheil Salpetersäure 1 Thl. oder etwas mehr Schwefelsäure), so erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei durch Abscheidung von Nitro-Erythroglucin, $C_8H_6(NO_4)_4O_8$ ($C_{12}H_9O_6.6NO_5$ nach Berthelot). Man wäscht die Krystalle nach dem Abfliessen der Mutterlauge mit kaltem Wasser und krystallisirt dann aus heissem Alkohol; man erhält die Nitroverbindung so in breiten, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen, deren Lösung vollkommen neutral ist; sie schmelzen bei 60° C.; bei stärkerer Hitze verbrennen sie; mit trockenem Sand gemengt explodiren sie unter dem Hammer mit grosser Heftigkeit (Stenhouse).

Das Erythroglucin löst sich in concentrirter Schwefelsäure, wird die Lösung von 1 Thl. der ersteren in 20 bis 30 Thln. Schwefelsäure nach dem Erwärmen auf 60° bis 70° C. mit Wasser verdünnt, so enthält die Lösung neben freier Schwefelsäure eine gepaarte Säure, Ery-

throglucinschwefelsäure, die im freien Zustande noch nicht dargestellt ist, wahrscheinlich $C_{16}H_{14}S_6O_{28}$ oder $3\,HO.C_{16}H_{11}S_6O_{25}$. Die Säure wird von der beigemengten freien Schwefelsäure durch kohlensaures Blei oder Baryt geschieden, und das Filtrat in gelinder Wärme zuletzt im Vacuum eingedampft. Von den Salzen sind einige untersucht.

Erythroglucinschwefelsaurer Baryt, $3\,BaO.C_{16}H_{11}S_6O_{25} + 6\,HO$, giebt beim Abdampfen zuletzt über Schwefelsäure eine harte spröde Masse, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol löst; die Lösung reagirt neutral. Das Salz schmilzt in der Wärme unter Abscheidung von Wasser.

Erythroglucinschwefelsaures Bleioxyd, $3\,PbO.C_{16}H_{11}S_6O_{25} + 12\,HO$, in gelinder Wärme zuletzt über Kalk getrocknet ist ein weisses amorphes Salz, in Wasser leicht löslich, die sauer reagirende Lösung giebt beim Abdampfen einen Syrup, der mit Alkohol übergossen krystallinisch erstarrt; in feuchter Luft lösen sich die nadelförmigen Krystalle wieder im Alkohol. Das trockene Salz verliert bei 100° C. 7,5 Proc. Wasser.

Erythroglucinschwefelsaurer Kalk: $3\,CaO.C_{16}H_{11}S_6O_{25} + 6\,HO$. Die wässerige Lösung des Salzes giebt beim Eindampfen einen farblosen Syrup, der über Schwefelsäure zu einer spröden Masse eintrocknet, die zerrieben ein weisses Pulver giebt, das an der Luft schnell zerfliesst wie Chlorcalcium und leicht in Wasser, aber wenig in Alkohol löslich ist. Das trockene Salz zersetzt sich kurze Zeit auf 90° C. erhitzt nicht; bei 105° C. schmilzt es, wobei die Zersetzung beginnt und sich daher Gyps abscheidet.

Das Erythroglucin reducirt die alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali nicht, auch nicht wenn es vorher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht ist. Eben so wenig lässt es sich durch Hefe in Gährung setzen.

Das Erythroglucin (Erythrit von Berthelot) verbindet sich mit Säuren unter Abscheidung von Wasser, und verhält sich in dieser Hinsicht ähnlich wie Mannit und Glycerin; Berthelot nennt den Körper daher Erythrit und nimmt $C_{12}H_{15}O_{12}$ als einen sechsatomigen Alkohol. Die Verbindungen von Erythroglucin mit Säuren (Erythride von Berthelot) sind theils neutral, theils Säuren; sie werden durch Erhitzen von Erythroglucin mit den Säurehydraten erhalten; Berthelot nimmt an, dass das Erythrin zweifach-orsellinsaures Erythroglucin, $C_{44}H_{25}O_{22}$ ($= C_{12}H_{11}O_8 + 2\,C_{16}H_7O_7$), sei; das durch Zersetzung mittelst Basen daraus erhaltene Pikroerythrin ist nach ihm einfach-orsellinsaures Erythroglucin, $C_{28}H_{19}O_{16}$ ($= C_{12}H_{12}O_3 + C_{16}H_7O_7$). Diese wie die künstlich dargestellten Erythroglucinverbindungen werden durch Alkalien zersetzt unter Abscheidung von Erythroglucin, während sich die Säure mit dem Alkali verbindet, oder, wie die Orsellinsäuren, dadurch weiter zersetzt wird.

Essigsaures Erythroglucin bildet sich beim Erhitzen von Essigsäurehydrat mit Erythroglucin auf 200° bis 250° C. Es ist eine neutrale Flüssigkeit, die sich leicht in Alkohol und Aether löst.

Benzoësaures Erythroglucin. 1) Zweifach-saures, $C_{40}H_{23}O_{16}$ ($= C_{12}H_{13}O_{10} + 2\,C_{14}H_5O_3$), wird durch Erhitzen der beiden Bestandtheile auf 200° bis 250° C. erhalten. Dieser Körper ist frisch dargestellt eine harzartige nicht ganz feste Masse, die aber beim Stehen nach und nach fest und krystallinisch wird; er ist farblos und geruchlos,

schmeckt bitterlich aromatisch, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in absolutem Alkohol oder Aether.

2) Sechsfach-saures, $C_{96}H_{39}O_{24}$ ($= C_{12}H_9O_6 + 6\, C_{14}H_5O_3$), wird erhalten, wenn man die vorstehende Verbindung mit dem 10- bis 15fachen Gewicht Benzoësäure einige Stunden auf etwa 200° C. erhitzt. Der Körper ist fast farblos, neutral, unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Stearinsaures Erythroglucin, $C_{84}H_{83}O_{16}$ ($= C_{12}H_{13}O_{10} + 2\, C_{36}H_{35}O_3$), wird auch durch Erhitzen auf 200° C. erhalten. Es ist ein fester wachsartiger neutraler Körper, den stearinsauren Salzen ähnlich, unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether.

Weinsaures Erythroglucin, $6\,HO . C_{44}H_{29}O_{50}$ ($= C_{12}H_{15}O_{12} + 4\, C_8H_5O_{11}$), wird schon durch Erhitzen der beiden Bestandtheile bei 100° C. erhalten. Dieser Körper ist eine Säure, nach Berthelot[1]) sechsbasisch; das Kalksalz der gepaarten Säure ist bei 100° C. getrocknet $= 6\,CaO . C_{44}H_{29}O_{50}$.

Das Erythroglucin ist, nach Lamy[2]), identisch mit Phycit, einem aus *Protococcus vulgaris* erhaltenen Körper (s. Bd. VI, S. 494); nach seiner Angabe sind die Winkel der Krystalle nicht ganz dieselben, der Phycit schmilzt nach ihm aber bei 112° C., während das Erythroglucin bei 120° C. schmilzt. Es bedarf daher einer weiteren Untersuchung zur Feststellung der Identität. *Fe.*

Erythroglucinsalpetersäure s. unter Erythroglucin S. 839.

Erythroglucinschwefelsäure s. unter Erythroglucin S. 839.

Erythroleïn nennt Kane einen rothen halbflüssigen Farbstoff, Bestandtheil des Lackmus (s. d. Art. 1. Aufl. Bd. IV, S. 755), welcher auch in der Orseille enthalten ist (s. 1. Aufl. Bd. V, S. 747).

Erythroleïnsäure ist, nach Kane, ein halbflüssiger rother Farbstoff, Bestandtheil der Orseille (s. 1. Aufl. Bd. V, S. 747).

Erythrolessäure, *erythrolesic-acid*, syn. **Erythrelinsäure** S. 832.

Erythrolitmin s. unter Lackmus 1. Aufl. Bd. IV, S. 755.

Erythrolsäure nannte Kane zuerst eine Substanz, die er in der Orseille wie im Lackmus glaubte annehmen zu dürfen, später nannte er die letztere Erythroleïn, den Bestandtheil der Orseille aber, weil er mehr Sauerstoff enthält, Erythroleïnsäure (s. d. Art.)

Erythromannit s. **Erythroglucin**.

Erythronbleierz, syn. **Rothbleierz**.

Erythronium[3]) nannte del Rio ein, wie er glaubte, neues

---

[1]) Berthelot, Compt. rend. T. XLI, p. 452; Chim. organ. sur la synthèse. T. II, p. 222. — [2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. LI, p. 232. — [3]) Kopp's Geschichte d. Chem. Bd. IV, S. 80.

Metall aus einem Bleierz von Zimapan (Mexiko), weil seine Salze durch Hitze und Säuren schön roth wurden. Collet-Descotils hielt das Mineral für chromsaures Bleioxyd; nach der Entdeckung des Vanadiums durch Sefström zeigte Wöhler, dass das von del Rio untersuchte Mineral vanadinsaures Blei sei. *Fe.*

Erythrophyll, syn. Blattroth (s. Bd. II, 2, S. 18).

Erythroprotid, Zersetzungsproduct der Blutbilder durch Kalilauge (s. unter Blutbilder Bd. II, 2, S. 159).

Erythroretin, ein harzartiger in Alkalien mit purpurrother Farbe löslicher (daher der Name von ἐρυϑρὸς, roth, und ῥητίνη, Harz) Bestandtheil der Rhabarberwurzel (s. 1. Aufl. Bd. VI, S. 826).

Erythrose nennt Garot[1]) das gelbe Product, welches beim Behandeln von Rhabarber mit 4 Thln. Salpetersäure zurückbleibt (10 bis 20 Proc. der Wurzel ausmachend); es ist ein Gemenge von Producten, die hauptsächlich aus den in Wasser und Weingeist löslichen Bestandtheilen entstehen (Meurin[2]). Beim Behandeln der Erythrose mit Alkalien bilden sich schön rothe Lösungen von sehr intensivem Farbevermögen; Garot nimmt darin erythrosinsares Alkali an.

Erythrosin nennt Städeler[3]) einen durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tyrosin entstehenden rothen Farbstoff, der sehr ähnlich sich verhält wie der Farbstoff des Blutes, das Hämatoïdin (siehe Tyrosin.)

Erythrosinsäure s. Erythrose.

Erythroxylin nennt Gaedeke eine krystallinische Substanz der Cocablätter, von der er eine geringe Menge im unreinen Zustande erhielt und von der nichts weiter angegeben ist, als dass sie durch Salpetersäure und etwas Ammoniak roth wird wie Caffeïn; vielleicht ist es Cocaïn.

Erythroxylon Coca s. Coca d. Bd. S. 123.

Erythrozym nennt Schunck den in der Krappwurzel enthaltenen Gährungserreger, welcher die Eigenschaft besitzt, das Rubian leicht zu zersetzen, wobei sich neben Zucker und Alizarin noch verschiedene andere Zersetungsproducte bilden (s. unter Rubian 1. Aufl. Bd. VI, S. 919).

Erythrylin von Kane[4]) ist seiner Darstellung und den Eigenschaften nach unreine Erythrinsäure; zu seiner Darstellung war der bei 60° C. dargestellte weingeistige Auszug der Angolaflechte zur Trockne verdampft, mit Wasser behandelt, der darin nicht lösliche Theil mit Kalilauge gelöst, mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, danach ward aus der Lösung desselben in wässerigem Ammoniak mit Chlorcalcium die Roccelsäure gefällt, und nach dem Filtriren mit Salzsäure das Erythrylin niedergeschlagen. Seine Eigenschaf-

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XVII, p. 5; Pharm. Centralb. 1850, S. 257. — [2]) Ebendas. p. 753; Journ. de pharm. [3.] T. XVII, p. 179. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm, Bd. CXVI S. 87 — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX. S. 31.

ten sind wesentlich die der Erythrinsäure, dagegen fand Kane für die Zusammensetzung: 66,1 Kohlenstoff auf 8,2 Wasser (Erythrinsäure enthält 56,9 Kohlenstoff auf 5,2 Wasserstoff), was auf eine starke Verunreinigung hinweist, wenn hier nicht in den Angaben ein Irrthum sich eingeschlichen hat. *Fe.*

Erytrarsin s. Erythrarsin.

Erzbilder kann man diejenigen Metalloïde nennen, deren binäre Verbindungen mit Metallen Erze genannt werden, hierher gehören der Sauerstoff, Schwefel und Arsen vorzugsweise, weiter kann man Phosphor, Selen, Tellur und andere hierher zählen.

Erze. Als Erze oder Metallerze bezeichnet man im Allgemeinen die Mineralien, welche im Wesentlichen Verbindungen der Erzmetalle (s. d. Art.) mit Metalloiden, Sauerstoff, Schwefel u. s. w. oder deren Salze sind; vorzüglich nennt man diejenigen Verbindungen „Erze", welche zur Gewinnung, zum „Ausbringen" der betreffenden Metalle benutzt werden; in diesem Sinne spricht der Hüttenmann von Bleierzen, Eisenerzen, Silbererzen u. s. w. Die natürlichen Erze sind oft sehr unrein, sie enthalten neben dem eigentlichen Metallerz viel Gangart oder fremde, zum Theil werthlose oder die Gewinnung der Metalle erschwerende Mineralverbindungen wie Eisenkies und dergleichen beigemengt; nach der Art solcher Beimengungen werden die Erze auch wohl als spathige, kieselige, kiesige Erze u. s. w. bezeichnet.

Die Art der Beimengungen und ihre Quantität macht oft die Entfernung eines grösseren Theils der fremden Beimengungen der Gangart und ein Concentriren oder Reinigen der Erztheile vor dem Ausschmelzen der Metalle nothwendig. Diese mechanische Trennung ist die „Aufbereitung" der Erze; sie geschieht theils durch Menschenhand durch „Handscheidung" und „Klaubarbeit", oder mit Hülfe von einfachen Apparaten oder Vorrichtungen durch die „künstliche oder nasse Aufbereitung".

Bei der Gewinnung des Erzes in der Grube werden schon die grösseren Erzmassen, die „Wände" und das Grubenklein getrennt, welches letztere gereinigt werden muss; die Wände werden dann sortirt, die erzhaltigen Theile, die Gänge, werden zu Tage gefördert, die tauben Erze bleiben in der Grube. Die Gänge werden nun durch Ausschlagen mit Fäusteln dem Scheiden unterworfen, wobei, wenn das Erz derb oder grob eingesprengt vorkommt, die reineren Erzstücke möglichst ausgehalten und in reichere und weniger reiche sortirt werden. Das weniger reiche Erz wird darauf auf verschiedene Weise sortirt; Erz, welches aus nicht zu kleinen und nicht zu armen Stücken besteht, wird dem „Siebsetzen" unterworfen; das „Setzsieb" ist ein in einem mit Wasser gefüllten Fass, dem Setzfass, befindliches Sieb, das Setzsieb wird nun so auf und nieder bewegt, dass kurze und starke Stösse sich rasch folgen; das Erz in den Sieben wird dabei von dem Wasser, welches von unten nach oben fliesst, jedesmal aufgerührt, wonach die schwereren Erztheile sich dann zuerst zu Boden setzen, während die tauberen leichteren Theile die oberen Schichten bilden und hier abgenommen werden können.

Das feiner eingesprengte oder ärmere Erz kann nur durch Schlämmen, durch „Läuter- oder Wascharbeit" von der leichteren Gangart getrennt werden, muss aber zu dem Ende erst verkleinert oder gepocht

werden, wo man gröberes Erz von verschiedenem Korn, Pocherz, oder Erzmehl erhält und gleichartiges Korn dann für sich behandelt. Das Waschen dieser feineren Erze geschieht auf Vorrichtungen, die man als „Heerde“ bezeichnet; sie sind theils beweglich, theils nicht beweglich. Die beweglichen Heerde, Stossheerde und Sichertrog, bewegen sich stossweise fast horizontal, wobei dann jedesmal der Stoss von fortgeschleudertem Wasser die leichteren Theile der Gangart fortstösst, während die schwereren Erdtheile zurückbleiben. Die unbeweglichen Heerde, Kehrheerde, Planheerde, Schlämmheerde, sind geneigte Flächen, wo fliessendes Wasser aus dem Pochmehl die unreineren leichtern Theile weiter fortführt, während die erzreicheren Theile auf den Heerden zurückbleiben, oder sich in den Schlämmgräben oder Gruben zuerst als Schlieche absetzen.

Auch das Glühen der Erze kann oft zum Zweck der Aufbereitung dienen, um die Erze leichter zermahlen zu können, oder um manche Gemengtheile, kiesige oder arsenikalische Bestandtheile leichter abscheiden zu können; im ersteren Fall ist beim Erhitzen Luftzutritt nicht nöthig, man nennt die Operation das Brennen oder Calciniren; das Erhitzen bei Luftzutritt wird als Rösten bezeichnet. Der Zweck der Aufbereitung ist immer eine Reinigung, eine Concentration der werthvolleren Erze vor dem eigentlichen Schmelzprocess, der nachher zum Ausbringen des Metalls erst in Anwendung kommt; die Aufbereitung soll diesen letzteren Process erleichtern und vortheilhafter machen, es muss also dahin gestrebt werden, durch die Aufbereitung recht reine oder reiche Erze zu erhalten, anderntheils darf aber auch der Abgang nicht zu viele Erztheile mit fortnehmen. *Fe.*

Erzmetalle, Metalle schwere. Hierher rechnet man die verschiedenen Metalle, deren Oxyde nicht zu den Alkalien, Erdalkalien und Erden gehören, und deren natürlich vorkommende Verbindungen mit Metalloïden nur als Erze bezeichnet werden. Nach Graham kann man die Erzmetalle zweckmässig in fünf Gruppen theilen:

1) Metalle deren Oxyde RO mit Magnesia isomorph sind: Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Uran, Chrom, Zink, Kadmium, Kupfer, Blei.
2) Metalle deren Oxyde mit der Magnesiagruppe verwandt sind: Zinn, Titan, Niob, Wolfram, Vanad, Molybdän[1]). Sie bilden höhere Oxyde, welche Säuren sind.
3) Metalle deren proportional zusammengesetzte Oxyde auch mit Phosphorsäure isomorph sind: Antimon, Wismuth[1]).
4) Metalle deren Oxyde durch Erhitzen allein reducirt werden: Quecksilber, Silber, Gold.
5) Platinmetalle: Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Osmium.

Dem Verhalten der Oxyde nach gehören von den Platinmetallen nur Platin, Palladium, Iridium und etwa Rhodium zu der gleichen Gruppe. Es wäre daher richtiger, in die vierte Gruppe Quecksilber und Rhodium zu bringen, als diejenigen Metalle, welche sich beim mässigen Erhitzen an der Luft oxydiren, deren Oxyde aber beim stärkeren Erhitzen wieder reducirt werden.

---

[1]) Zuweilen werden Tellur und Arsen zu den Metallen gezählt, dann gehört das erste zu 2. und das Arsen zu 3.

Die fünfte Gruppe wären dann die sogenannten edelen Metalle: Silber, Gold, Platin, Palladium, Iridium, die sich beim Erhitzen an der Luft nicht oxydiren.

In chemischer Beziehung zeigen sich die Erzmetalle sehr verschieden von den anderen Metallen; ihr specif. Gewicht ist höher als das der übrigen Metalle, und geht von etwa 5 oder 6 bis über 20. Sie sind theils leicht schmelzbar (das Quecksilber schon bei — 40° C.), theils sehr strengflüssig, so dass sie erst über 2000° C. schmelzen, theils haben sie noch nicht geschmolzen werden können (Ruthenium, Osmium u. a.). Einige wenige Metalle sind leichter flüchtig (Quecksilber, Kadmium, Zink), andere verdampfen wohl aber ohne sich destilliren zu lassen (Antimon, Blei u. a.); viele sind selbst bei stärkster Hitze feuerbeständig.

Die Oxyde der Erzmetalle und ihre Hydrate sind zum Theil farblos, meistens sind sie gefärbt; in Wasser sind sie so gut wie unlöslich, daher sie meistens nicht auf Pflanzenfarben reagiren; nur einige wenige zeigen alkalische Reaction und schmecken metallisch, manche sind schmelzbar und flüchtig, andere feuerbeständig. Sie haben so verschiedene Zusammensetzung und Eigenschaften, dass Allgemeines sich nur in Beziehung auf die Oxyde der gleichen Gruppe sagen lässt.

Die Oxyde der ersten Gruppe (s. oben) RO (bei den sechs ersten Metallen als Oxydul, bei den vier anderen als Oxyd bezeichnet) sind starke Basen; sie bilden mit Säuren meist gefärbte Salze. Die meisten dieser Metalle bilden dann noch Oxyde R_2O_3, Sesquioxyde, die schwache Basen sind, oder auch kaum basische Eigenschaften haben. Einige dieser Metalle bilden dann noch Hyperoxyde RO_2 und Säuren RO_3 (Mangan und vielleicht Chrom auch Säuren R_2O_7); Kupfer und Blei auch Oxydule R_2O.

Die Metalle der zweiten Gruppe bilden Oxyde RO, die zum Theil basisch sind, dann namentlich Oxyde RO_2 und zum Theil auch RO_3, welche Säuren sind. Die Haloïdverbindungen dieser Metalle sind, so viel bekannt, meistens flüchtig.

Antimon und Wismuth bilden schwache Basen RO_3 und schwache Säuren RO_5. Ihre Haloïdverbindungen sind flüchtig.

Die Metalloxyde der vierten Gruppe sind nur darin ähnlich, dass sie durch Erhitzen für sich schon vollständig reducirt werden, die chemischen Eigenschaften der Oxyde sind sehr verschieden. Quecksilber und Silber geben, besonders das letztere, starke Basen RO, und auch basische Oxydule R_2O; das Gold bildet eine schwache Base RO und ein Oxyd RO_3, welches sich mehr den Säuren anschliesst.

Die Platinmetalle zeigen in ihren Sauerstoffverbindungen verschiedenes Verhalten und verschiedene Zusammensetzung; sie bilden alle Oxyde RO (ausgenommen Rhodium), R_2O_3 (ausgenommen vielleicht Palladium) und RO_2; Iridium, Ruthenium und Osmium bilden Säuren RO_3, das Osmium auch noch die Säure RO_4 und das Palladium eine Base R_2O. Das Verhalten der einzelnen Platinmetalle und ihrer Oxyde beim Erhitzen ist verschieden, Platin, Palladium und Iridium werden durch Erhitzen an der Luft nicht oxydirt, ihre Oxyde werden dadurch sogar reducirt. Diese Metalle gehören daher mit Gold und Silber zu den edlen Metallen. Rhodium verhält sich wie Quecksilber, es oxydirt sich bei schwachem Glühen, das Oxyd wird durch starkes Glühen reducirt. Das Ruthenium, noch leichter das Osmium, oxydiren sich

beim Glühen an der Luft, ihre Oxyde werden durch Erhitzen für sich allein nicht reducirt.

Alle Erzmetalle lassen sich aus ihren Oxyden durch Kohlenstoff, Wasserstoff, durch Kalium, Natrium oder ähnliche leicht oxydable Metalle reduciren. Die Metalle werden auf mannigfache Weise oxydirt, und entziehen manchen Oxyden den Sauerstoff.

Thénard theilte die Metalle überhaupt ein nach ihrem Verhalten gegen Wasser und dem Verhalten der Oxyde in der Hitze. Die ersten beiden Gruppen (die Alkalimetalle, die Erdalkalimetalle und Mangan) zersetzen das kalte oder das siedende Wasser, und ihre Oxyde werden selbst bei der stärksten Glühhitze nicht verändert.

Die dritte Gruppe zerlegt das Wasser erst beim Erhitzen über 100° C. oder bis zur dunklen Glühhitze, oder auch bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von wässerigen Säuren (Eisen, Kobalt, Nickel, Zinn, Zink, Kadmium, Chrom, Vanadin, Uran).

Die vierte Gruppe sind Metalle, welche das Wasser erst bei heller Rothglühhitze zersetzen, und bei gewöhnlicher Temperatur nur mit Hülfe von Aetzkali, dagegen nicht wenn Säuren zugegen sind (Molybdän, Tantal, Titan, Zinn, Antimon, Wolfram, Osmium, Niobium).

Die Metalle der fünften Gruppe zersetzen das Wasser nur bei heller Weissglühhitze; sie zersetzen das kalte Wasser weder mit Hülfe von Säuren noch von Basen (Kupfer, Blei, Wismuth).

Während die ersten fünf Gruppen sich beim Erhitzen an der Luft oxydiren, und ihre Oxyde auch durch heftiges Glühen für sich nicht zersetzt werden, zerlegen die Metalle der sechsten Gruppe das Wasser weder beim Erhitzen, noch unter Einfluss von Säuren oder Basen, ihre Oxyde (ausser die Oxyde von Ruthenium) verlieren beim Erhitzen allein allen Sauerstoff (Quecksilber, Rhodium, Silber, Gold, Platin, Palladium, Iridium).

Die Chloride und Sulfide der Erzmetalle sind in Bezug auf Eigenschaften so wenig übereinstimmend, dass sich wichtigere allgemeine Eigenschaften nicht hervorheben lassen.

Die Erkennung und Bestimmung der einzelnen Erzmetalle und ihre Trennung von einander wird in den betreffenden Artikeln ausführlich besprochen. *Fe.*

Esche, *Fraxinus excelsior L.* Von diesem Baume sind verschiedene Theile untersucht.

Die trockenen Blätter enthalten 39,3 Proc. in Wasser (Gerbstoff u. s. w.) und 42,3 Proc. in verdünnter Kalilauge lösliche Theile, dann Wachs, Harz, Faser und 6,22 Proc. Asche; diese enthält in 100 Thln. 22,2 Proc. Kali, 2,6 Proc. Natron, 50,3 Proc. Kalk, 6,3 Proc. Magnesia, 0,2 Proc. Thonerde und Eisenoxyd, 2,3 Proc. Kieselsäure, 5,1 Proc. Schwefelsäure, 6,6 Proc. Phosphorsäure und 3,9 Proc. Chlor (Sprengel[1]). Nach Garot enthalten die Blätter reichlich äpfelsauren Kalk.

Das weiche weisse Holz der Esche, von 0,7 bis 0,9 specif. Gewichte, giebt nach Mollerat 2,3 Proc., nach Sprengel 0,55 Proc. Asche; Letzerer fand in 100 Thln.: 22,0 Proc. Kali, 34,3 Proc. Natron, 23,1 Proc. Kalk, 5,8 Proc. Magnesia, 3,3 Proc. Thonerde, 1,6 Proc.

[1]) Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. VII, S. 269.

Eisen- und Manganoxyd, 3,1 Proc. Schwefelsäure, 3,3 Proc. Kieselerde, 1,5 Proc. Phosphorsäure und 2,0 Proc. Chlor.

Die Rinde der Esche ist von Koller[1]) untersucht; nachdem er den wässerigen Auszug der Rinde mit Bleiessig ausgefällt hatte, fand er in der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit eine krystallinisch bitterschmeckende Substanz, die er für ein Alkaloid hielt und Fraxinin nannte; Rochleder und Schwarz[2]) und nach ihnen Stenhouse[3]) erhielten nach den angegebenen Verfahren ein bitteres Extract, gemengt mit Krystallen von Mannit, so dass das Fraxinin von Buchner unreines Mannit ist. *Fe.*

Nachdem L. Gmelin[4]) schon früher auf das Vorkommen eines sogenannten Schillerstoffes in der Rinde von Fraxinus aufmerksam gemacht hatte, beobachtete neuerdings Salm-Horstmar[5]) die im Tageslichte schön blaue Fluorescenz, welche das Decoct der Rinde zeigte. Bei einer spätern Untersuchung[6]) stellte er die Substanz rein dar, deren Lösung diese Fluorescenz zeigt, er nennt sie Fraxin. Dieser Körper ist, nach Rochleder[7]), ein Glucosid, er findet sich auch in der Rosskastanienrinde[8]), seine Zusammensetzung $= C_{54}H_{30}O_{24}$, nach Wurtz[9]) vielleicht $C_{42}H_{22}O_{26}$.

Das weingeistige Extract der Eschenrinde zeigt blutrothe Fluorescenz, nach Salm-Horstmar[10]) in Folge einer Beimischung von Chlorophyll zum Fraxin.

Der Samen der Esche, früher als *Semen linguae avis* officinell, giebt an Aether 16 Proc. eines Oels von wanzenähnlichem Geruch ab (Keller[11]).

Eschel s. unter Smalte 1. Aufl. Bd. VII, S. 1001.

Eschenholz s. Esche.

Escherit s. Epidot.

Eschholtzia, *E. californica.* Diese zu den Papaveraceen gehörende Pflanze ist von Walz[12]) unvollständig untersucht; nach seinen Angaben enthält die Pflanze neben dem gewöhnlichen Eiweiss etc. Farbstoffe und eine eigenthümliche Säure, dann Aepfelsäure, Citronensäure und drei Alkaloide.

1. Ein Alkaloid, welches mit Säure rothe Salze giebt, wird mit angesäuertem Wasser aus der Wurzel ausgezogen, durch Ammoniak gefällt und mit Aether gereinigt. Diese Base verhält sich ähnlich wie Chelerythrin und ist vielleicht identisch damit.

2. Ein weisses Alkaloid lässt sich durch angesäuertes Wasser aus dem Kraut ausziehen, durch Fällen mit Ammoniak, Lösen in

---

[1]) Buchn. Repert. Bd. XLIV, S. 438. — [2]) Wiener Akad.-Ber. Bd. X, S. 70; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 198. — [3]) Ebendas. Bd. XCI, S. 255. — [4]) Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 354. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 637, 644. — [6]) Ebendas. Bd. C, S. 607; Chem. Centralbl. 1857, S. 452. — [7]) Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 331; Wiener Akad.-Ber. Bd. XL, S. 37; Chem. Centralbl. 1859, S. 820; 1860, S. 481. — [8]) Nach Stokes ist es vielleicht identisch mit dem von ihm entdeckten Paviin (Chem. Soc. Quart. Journ. T. XI, p. 17; T. XII, p. 126; Jahresber. 1858, S. 524; 1855, S. 578). — [9]) Repert. de chim. et de pharm. T. I, p. 473. — [10]) Pogg. Annal. Bd. CI, S. 400. — [11]) Buchn. Repert. Bd. XLIV, S. 439. — [12]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. VII, S. 282; Bd. VIII, S. 147, 209.

Aether und wiederholte Behandlung mit Säuren, Ammoniak und Aether wird diese Base rein erhalten; sie ist weiss, in Alkohol und Aether löslich und bildet lösliche, bitter und scharf schmeckende Salze. Diese Base zeigt wesentlich die Eigenschaften des Chelidonins.

3. Ein in Wasser lösliches Alkaloid bleibt in den sauren Auszügen der Wurzel oder des Krautes nach Fällung der beiden vorhergehenden Basen durch Ammoniak gelöst zurück, und wird aus der neutralisirten Lösung durch Gerbsäure gefällt. Durch Behandlung des Niederschlags mit Kalkhydrat und Alkohol wird der basische Körper erhalten, durch Behandeln mit Kohlensäure, Wasser und Aether gereinigt. Dieser Körper soll krystallinisch sein, ekelhaft schmecken, sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen; bei gelinder Wärme schmelzen, mit Säuren lösliche Salze bilden, die selbst bei starker Verdünnung durch Schwefelsäure prachtvoll violett gefärbt werden.

Eine nähere Untersuchung dieser Körper fehlt. *Fe.*

Eschwegit nannte Döbereiner[1]) ein Mineral, welches Eisenoxydul und Kieselsäure enthalten soll.

Esdragonöl. Das ätherische Oel des Esdragons (*Artemisia Dracunculus L.*), aus den Blättern der Pflanze durch Destillation mit Wasser gewonnen (nach Rayburg geben 1000 Thle. Kraut etwa 1 Thl. Oel), ist ein Gemenge verschiedener Oele[2]); es enthält einen Kohlenwasserstoff, Camphen, ein etwas weniger flüchtiges sauerstoffhaltendes Oel, $C_{20} H_{12} O_2$, welches mit Anisölstearopten identisch zu sein scheint, und ein weniger flüchtiges Oel. Das Esdragonöl riecht eigenthümlich, von 0,94 specif. Gewicht, es erstarrt bei viel niedriger Temperatur als Anisöl, es fängt gegen 200° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt allmälig auf 206° C., wobei er constant bleibt; das specif. Gewicht des Dampfes ist 6,15 (Laurent). Durch Einwirkung von Chlorgas wird das Oel dickflüssig und bildet eine terpentinartige Masse, welche Laurent Dragonylchlorür nennt, seine Zusammensetzung ist in reinem Zustande wohl $C_{20} H_{10} O_2 Cl_2$; durch Behandlung mit weingeistiger Kalilösung bildet sich ein dickflüssiges Oel, Chlorodragonyl, welches nicht genauer untersucht ist. Der bei 206° C. siedende Theil des Esdragonöls zeigt in Dampfform ein specif. Gewicht von 5,33 (Gerhardt[3]); er verhält sich wesentlich wie Anisstearopten und giebt bei Einwirkung von Salpetersäure, Schwefelsäure und wohl auch von Chlor, Producte, welche mit den aus Anisstearopten in gleicher Weise dargestellten Körpern identisch sind. *Fe.*

Esdragonsäure, Dragonsäure oder Draconsäure, Oxydationsproduct des Esdragonölstearoptens, ist identisch mit Anisylsäure (s. Bd. II, 1, S. 19).

Eselshäute werden hauptsächlich für Pergament verwendet, besonders zum Ueberziehen von Pauken (s. unter Leder).

Eselskürbisbitter s. Elaterin.

Eselsmilch. In 100 Thln. derselben ist nach mehreren Ana-

---

[1]) Glocker's Synopsis S. 86. — [2]) Laurent, Revue scient. T. X, p. 6. — [3]) Compt. rend. T. XX.

lysen im Mittel: 13 Thle. Butter, 63 Thle. Milchzucker, 20 Thle. Caseïn, 905 Thle. Wasser (Péligot[1]). Vergl. auch unter Milch Bd. IV, S. 280.

Esenbeckin nennt Buchner ein in der *Esenbeckia febrifuga* enthaltenes Alkaloid, nach Winckler identisch mit Chinovabitter (s. d. Bd. II, 2, S. 1067).

Esmarkit, syn. Datolith. Ausserdem wurde Esmarkit ein zu den Pseudomorphosen des Dichroit gerechnetes Mineral von Bräkke bei Brevig in Norwegen genannt, welches, nach A. Erdmann[2]), 45,97 Kieselsäure, 32,08 Thonerde, 10,32 Magnesia, 3,83 Eisenoxydul, 0,41 Manganoxydul, 5,49 Wasser, nebst geringen Mengen von Blei- und Kupferoxyd, und Spuren von Kobaltoxydul, Kalk und Titansäure enthält. Es bildet eingewachsene prismatische orthorhombische Krystalle mit undeutlichen Kanten, ist basisch spaltbar, hat unebenen bis splittrigen Bruch, ist lichtgrün, hat wachsartigen Glasglanz, auf den Spaltungsflächen perlmutterartigen, ist an den Kanten durchscheinend, wenig spröde und hat die Härte = 3,5 bis 4,0, das specif. Gewicht = 2,709. Vor dem Löthrohre schmilzt es an den Kanten schwierig zu einem perlgrauen Glase. *K.*

Esparsette, *Hedysarum Onobrychis*, ist verschiedentlich auf seine Aschenbestandtheile untersucht, so von Buch (1.), Way und Ogston in Blüthe (2.) und mit Samen (3.), ferner von Fellenberg von ungegypstem (4.) und von gegypstem Felde (5.); dann haben Way und Ogston noch die Asche der Samen (6.) bestimmt, der 0,003 Schwefel enthielt. Diese Chemiker fanden in 100 Thln. lufttrockener Esparsette mit Blüthe 11,2 Thle., mit Samen 12,3 Thle. Wasser; in 1000 Thln. trockener Pflanzensubstanz im ersten Falle 0,56 Thle., bei der samentragenden Pflanze 0,63 Thle. Schwefel.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Aschenprocente der trockenen Substanz	—	6,4	6,5	4,8	4,5	5,3
Wasser in 100 Thln. lufttrokener Substanz	—	11,3	12,3	—	—	16,0
Die Asche enthielt in 100 Thln.:						
Kali	5,4	31,9	29,6	16,9	18,1	24,7
Natron	16,2	—	1,2	—	—	1,5
Kalk	24,8	24,3	29,7	24,8	24,2	27,4
Magnesia	6,9	5,0	4,6	7,8	7,5	5,8
Eisenoxyd	2,6[3])	0,6	0,6	—	—	1,4
Schwefelsäure	1,3	3,3	2,3	1,4	5,0	2,8
Kieselerde	0,9	3,2	3,5	10,0	8,5	0,7
Kohlensäure	14,4	15,2	17,3	27,2	24,2	13,2
Phosphorsäure	20,1	9,3	8,0	10,1	10,5	20,7
Chlorkalium	—	6,2	—	1,6	2,1	1,7
Chlornatrium	1,7	0,8	3,1	—	—	—

Fe.

Espe, *Populus tremula* L. Das Holz enthält, nach Chevandier, 1,49 Proc. Asche. Die Rinde ist von Braconnot untersucht und

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, p. 432. — [2]) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1840, p. 189. — [3]) Phosphorsaures Eisenoxyd.

enthält, nach ihm, Salicin, Corticin, Populin, Benzoësäure, Weinsäure, einen in Wasser und Alkohol löslichen Quecksilber- und Goldsalze reducirenden Körper.

Esrar heisst ein aus den getrockneten Blättern von *Atropa Mandragora* dargestelltes Berauschungsmittel, welches dem Rauchtaback beigemischt wird (Landerer[1]).

Essen nennt Laurent ein Radical $C_{26}H_{10}$, welches in einigen Derivaten des Benzoylwasserstoffs angenommen werden kann (s. Bd. II, 1, S. 933).

Essence de mirbane. Mit diesem Namen wird im Handel häufig das mehr oder weniger reine Nitrobenzol bezeichnet.

Essence d'Orient, Perlenessenz, heisst eine Flüssigkeit, welche dient, um kleinen Glaskügelchen das Ansehen der echten Perlen zu geben. Man gewinnt diese Essenz durch starkes Abreiben der Schuppen des Weissfisches (*Cyprinus alburnus; Ablette*) mit Wasser; der Bodensatz wird mit Wasser abgewaschen, dann durch ein Haarsieb gegossen, wo die Schuppen zurückbleiben, während die silberglänzende weisse Substanz in Wasser suspendirt mit demselben durchfliesst; mit etwas Ammoniak, zuweilen auch noch mit etwas Hausenblaselösung versetzt giebt sie dann die „Perlenessenz"; man bringt diese Flüssigkeit durch Saugen in die Glaskügelchen, und lässt das Ueberflüssige wieder abfliessen, wobei eine dünne Schicht der Flüssigkeit in den Kügelchen hängen bleibt, die genügt, ihnen das Ansehen der Perlen zu geben; die künstlichen Perlen werden dann ausgeschwenkt und getrocknet, oder noch mit geschmolzenem Wachs ausgefüllt. *Fe.*

Essenzen, *Essentiae* (von *esse* sein). Aeltere Benennung gewisser pharmaceutischer Präparate, meist weingeistiger Auszüge, namentlich von Pflanzenstoffen, von welchen Auszügen man annahm, dass sie nur das Wesentliche und Wirksame der Substanz enthielten; besonders reine und concentrirte Lösungen wurden dann noch als Quintessenz bezeichnet. Essenz kommt daher ziemlich überein mit Tinctur, und man nimmt jetzt im pharmaceutischen Sinn beide Ausdrücke gleichbedeutend, gebraucht aber den ersteren Ausdruck selten; früher unterschied man dagegen die dunkler gefärbten und mehr trüben Auszüge als Essenzen häufig von den heller gefärbten und klaren Tincturen. Jetzt wendet man den Ausdruck Essenz zuweilen von manchen nicht pharmaceutischen Präparaten, z. B. Punschessenz u. dergl. an. Im Französischen heisst „*Essence*" ein flüchtiges oder „wesentliches" Oel: *Essence de citron*, *de copahu* u. s. w. *Fe.*

Essig, *Vinaigre*, *Vinegar*, *Acetum*. Die verschiedenen als „Essig" bezeichneten Flüssigkeiten, welche wir unter anderen als Zusatz zu verschiedenen Speisen benutzen, sind verdünnte wässerige Essigsäure, welche je nach dem zur Darstellung verwendeten Material mit mehr oder weniger und verschiedenartigen fremdartigen Substanzen, färbenden und riechenden Stoffen, Schleim, Salzen u. s. w. gemengt sind. Diese Beimengungen lassen zum Theil leicht das zur Darstellung von

---

[1]) Buchn. Repert. Bd. LXXXI, S. 290.

Essig benutzte Material erkennen, und der Essig wird nach diesem Material als Weinessig, Obstessig, Bieressig, Malzessig, Spiritusessig u. s. w. bezeichnet, je nachdem er aus Wein, Obstwein, Bier, Malzauszug oder Spiritus dargestellt ist.

Die wässerige Essigsäure, welche den Hauptbestandtheil des Essigs ausmacht, kann durch Oxydation von wässerigem Alkohol, wie durch trockene Destillation von Holz erhalten werden; das letztere Product, der sogenannte Holzessig, ist unter diesem Namen ausführlich nach Gewinnung und Eigenschaften beschrieben (s. Bd. III, S. 892 und Essig, concentrirter, d. Bd. S. 875); hier soll nur von der Darstellung von Essig aus weingeistigen Flüssigkeiten, Wein, Bier, Branntwein u. s. w., die Rede sein.

Die Umwandlung von weingeistigen Flüssigkeiten in Essig an der Luft findet einfach durch Oxydation des Alkohols statt, wodurch dieser in Essigsäure übergeht; 1 Aeq. Alkohol wird durch 4 Aeq. Sauerstoff zu Essigsäure und Wasser:

$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 4\,O = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 2\,HO.$$

Danach brauchen 46 Grm. Alkohol 32 Grm. Sauerstoff. Bei Mangel an letzterem nimmt der Alkohol nur die Hälfte der angegebenen Menge auf, es entsteht dann aber statt Essigsäure nur Aldehyd:

$$C_4H_6O_2 + 2\,O = \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2\,HO.$$

Früher glaubte man, der Alkohol gebe bei Einwirkung von Luft neben Essigsäure und Wasser auch Kohlensäure, welche Annahme aber später durch Versuche als unrichtig widerlegt ist. Reiner Alkohol verbindet sich für sich allein mit dem Sauerstoff der Luft weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur; diese Oxydation erfolgt aber leicht in Berührung mit Platinschwarz, bei wässerigem Alkohol auch bei Gegenwart gewisser stickstoffhaltender Substanzen, besonders wenn auch fertiger Essig zugegen ist.

Von der Oxydation des Alkohols durch Berührung mit Platinschwarz (s. unter Essigsäure S. 884) hat man für technische Gewinnung von Essig noch keine grössere Anwendung gemacht; der hohe Preis des Platins kann hier jedoch kaum ein Hinderniss sein, weil keine Abnutzung stattfindet; dagegen wäre der Vortheil, sogleich starken und reinen für einige technische Zwecke besonders geeigneten Essig zu erhalten, nicht unbedeutend. Ob diese Art der Essigdarstellung im Grossen nicht besondere Schwierigkeiten darbietet, wäre noch zu ermitteln.

Die Umwandlung von alkoholischen Flüssigkeiten in Essig geht unter gewissen Bedingungen leicht vor sich; so wie bei der weinigen Gährung zuckeriger Flüssigkeiten der Zucker verschwindet und dafür dann Alkohol und Kohlensäure auftreten, so tritt bei der Essigbildung an die Stelle des Alkohols die Essigsäure. Man hielt diese Zersetzung früher für der weinigen Gährung analog und bezeichnete diesen Prozess als Essiggährung. Liebig zeigte besonders, dass beide Prozesse wesentlich verschiedenartige sind, dass die Alkoholgährung ein Fäulnissprozess, die sogenannte Essiggährung aber ein eigentlicher Oxydations- oder Verwesungsprozess sei.

Die Oxydation des Alkohols bei der Essiggährung ohne Platin findet an der Luft nur unter gewissen Umständen statt; es wird hierzu nämlich erfordert: 1) eine hinreichende Verdünnung des Alkohols; 2) eine geeignete Temperatur; 3) die Gegenwart von sogenannten Essigfermenten; 4) die Gegenwart von hinreichend Sauerstoff.

Sehr starker Alkohol oxydirt sich nicht an der Luft; damit die Oxydation eintritt, darf der Branntwein nicht wohl mehr als etwa 10 Proc. Alkohol enthalten; stärkerer Alkohol zu einer Flüssigkeit gesetzt, verhindert die Essigbildung.

Die Oxydation eines solchen Branntweins findet etwa zwischen 20° und 40° C. statt, am leichtesten und vortheilhaftesten zwischen 25° und 35° C.; unter 18° bis 20° C. oxydirt sich der Alkohol äusserst langsam, und ebenso über 40° C. weniger energisch als bei 35° C.; überdies verflüchtigt sich bei den höheren Temperaturen der Alkohol in reichlicher Menge, während bei ganz niedriger Temperatur der Alkohol sich nicht oxydirt. Sogenannte eiweissartige Körper (Proteïnstoffe) veranlassen, wenn die anderen Bedingungen erfüllt sind, den Alkohol schwacher weiniger Flüssigkeiten sich an der Luft in Essigsäure umzuwandeln; sie wirken als „Essigfermente", besonders leicht bei Gegenwart von Essigsäure; man benutzt daher als Essigferment: Essig, die Essigmutter (s. d. Art. S. 878), säuerliches Bier, Brot in Essig geweicht, Sauerteig, oder verschiedene Mischungen von Honig mit Weinstein, Hefe, Stärkmehl und etwas Essig, welche man zuerst an einem warmen Orte einige Zeit stehen lässt, bis sie sich hinreichend gesäuert haben. Essig wirkt schon bei Gegenwart von sehr wenig Proteïnstoffen als Ferment; ein Ueberschuss der letzteren bewirkt leicht weiter gehende Zersetzungen.

Endlich ist die Gegenwart von hinreichend Luft, d. h. Sauerstoff, unerlässlich; aus dem oben angegebenen Zahlenverhältniss folgt, dass 100 Gewichtstheile absoluter Alkohol 69,57 Gewichtstheile Sauerstoff aufnehmen, um 130,45 Gewichtstheile Essigsäurehydrat zu bilden; 100 Kilogrm. Essigsäurehydrat erfordern daher 76,6 Kilogrm. absoluten Alkohol und 53,33 Kilogrm. Sauerstoffgas.

100 Liter reiner Alkohol brauchen demnach 55,235 Kilogrm. Sauerstoffgas, um 103,56 Kilogrm. Essigsäurehydrat zu bilden; dem Volumen nach ist daher für 100 Liter absoluter Alkohol nahe 184 Cubikmeter Luft von 0° und 760mm Druck, oder etwa 210 Cubikmeter Luft von 35° C. (der Temperatur der Essigstube) und mittlerem Druck erforderlich, vorausgesetzt dass aller Sauerstoff der Atmosphäre von dem Alkohol absorbirt wird; in der Praxis ist dies nun nicht der Fall, es wird hier oft sogar kaum der vierte Theil des Sauerstoffs aufgenommen, die zugeführte Luftmenge muss daher viel bedeutender sein, wie eben angegeben. Eine zu geringe Luftzufuhr bedingt die Bildung von Aldehyd statt Essigsäure (Liebig).

Hiernach lässt sich aus dem Alkoholgehalt einer Flüssigkeit der Gehalt des resultirenden Essigs an Essigsäure berechnen; nachstehende Tabelle enthält eine solche Zusammenstellung (s. f. S.).

Hier sind die Zahlen der ersten Columne Volumprocente nach Tralles; die Zahlen der anderen Columnen geben Gewichte an. Danach giebt zehngrädiger Alkohol Essig, der 9,9 Gew.-Proc. Essigsäurehydrat enthält.

Branntwein						Procent-gehalt des Essigs
von Volumprocenten nach Tr.	enthält		und giebt			
	Alkohol	Wasser	Essigsäure-hydrat	Wasser	wässerigen Essig	
1	0,795	99,205	1,036	99,516	100,552	1,030
2	1,592	98,408	2,076	99,030	101,106	2,052
3	2,392	97,608	3,120	98,542	101,662	3,067
4	3,195	96,805	4,167	98,053	102,220	4,074
5	3,995	96,005	5,211	97,555	102,766	5,066
6	4,804	95,196	6,266	97,123	103,389	6,055
7	5,613	94,387	7,721	96,179	103,900	7,041
8	6,422	93,578	8,376	96,087	104,463	8,012
9	7,234	92,766	9,435	95,592	105,027	8,977
10	8,047	91,953	10,496	95,096	105,592	9,928
11	8,865	91,135	11,563	94,597	106,160	10,884
12	9,680	90,320	12,626	94,101	106,727	11,822

Demnach ist also die Essigbildung davon abhängig, dass man einer schwachen weinigen Flüssigkeit bei Gegenwart eines Essigferments und bei passender Temperatur hinreichend Sauerstoff zuführt; je günstiger die ersteren Bedingungen, je vollständiger die Berührung des Sauerstoffs mit Alkohol, desto leichter und schneller wird die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure erfolgen.

Wie erwähnt, ist die Gegenwart sogenannter Essigfermente hier wesentlich; die Art der Wirkung derselben ist durchaus unbekannt; dass sie zunächst den Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und ihn dann an den Alkohol abgeben, ist nicht nachgewiesen; man nimmt häufig an, dass diese Essigfermente in Verwesung begriffene Körper sind, welche den Alkohol gewissermaassen durch Ansteckung in eine gleiche Zersetzung hineinziehen; nach Pasteur sind es Pilze, deren Wachsthum die Bildung von Essigsäure veranlasst (s. S. 879). Als Erfahrungssatz können wir nur sagen, dass diese Essigfermente nöthig sind, die Essigbildung zu begünstigen; dass sie bei Gegenwart von etwas Essigsäure besonders günstig wirken, und dass verschiedene stickstoffhaltende Substanzen an der Luft Essigfermente bilden können.

Zur Fabrikation von Essig, welche Operation früher als „Essigsieden“ oder „Essigbrauen“ bezeichnet ward, verwendet man unmittelbar nur alkoholhaltende Flüssigkeiten; oder hat man Zuckerlösungen, so verwandelt man diese durch Gährung zuerst in eine weinige Flüssigkeit, ebenso werden stärkmehlhaltende Substanzen zuerst in Branntwein verwandelt, nachdem sie zuvor in Zucker übergeführt sind.

Ehe wir zur Beschreibung der Fabrikationsmethoden des Essigs übergehen, müssen die wichtigsten der zum Essig verwendbaren Alkoholflüssigkeiten erwähnt werden; damit in Verbindung sind dann am zweckmässigsten zugleich die entsprechenden Essigarten anzuführen.

Weinessig, *Vinaigre* (*vin-aigre*), *Wine-Vinegar*, *Acetum vini*. In Weinländern ist der Wein das werthvollste Material zur Essigfabrikation; man verwendet junge aber ausgegohrene nicht zu alkoholreiche Weine; junge Weine, die noch hinreichend Stickstoffsubstanzen enthalten, säuern sich leicht, weisse Weine leichter als rothe; zuckerhaltende Weine, sowie sehr starke alkoholreiche Weine (z. B. die spanischen und andere) säuern sich schwieriger. Werthvolle Weine werden nicht

zu Essig verwendet wegen des geringeren Werthes von Essig; schlechte Weine geben jedoch auch geringen Essig. Der aus Wein erhaltene Weinessig enthält noch die extractiven Stoffe des Weins, Weinsäure, saures weinsaures Kali und ein angenehmes weiniges Aroma, welches diesem Essig seinen hohen Werth für die Benutzung in der Haushaltung verleiht. Weinessig hinterlässt etwa 2 Proc. Rückstand beim Abdampfen.

Einen geringen Weinessig erhält man aus Tresterwein, wie er in Weinländern zuweilen aus den Trestern mit Hülfe von Wasser, Weinstein und Zucker dargestellt wird.

Obstessig wird aus Obstwein (Apfel- oder Birnwein) erhalten, wie der Weinessig aus dem Traubenwein; oder man lässt den frischen Obstsaft selbst an der Luft gähren, wobei dann der zuerst gebildete Alkohol rasch in Essigsäure übergeht. Der Obstessig zeigt einen obstartigen Geruch und Geschmack; er enthält namentlich auch Aepfelsäure und äpfelsaure Salze, Citronsäure und Extractivstoff; er hinterlässt etwa 1,4 bis gegen 2 Proc. Rückstand.

Bieressig, Malzessig, Getreideessig. Man verwendet ein als Getränk brauchbares Bier nie zu Essig wegen des zu hohen Preises, sondern nur solches, welches säuerlich oder sonst unbrauchbar geworden ist. An Malzextract reichere stark gehopfte dunkle und untergährige Biere sind weniger zu Essig geeignet als solche, die weniger Malzextract enthalten, wenig gehopft und obergährig sind. Häufig stellt man aus Malz eine gegohrene wein- oder bierartige Flüssigkeit speciell zum Zweck der Umwandlung in Essig dar; die Gewinnung dieser gegohrenen Würze oder des Malzweins ist eine ganz ähnliche wie die des Biers (daher die Bezeichnung als Essigbrauerei), nur erfordert sie viel weniger Sorgfalt, denn während man beim Bier eine extractreiche haltbare Flüssigkeit will, braucht man zum Essig eine vollständig vergohrene leicht sich säuernde Flüssigkeit. Zur Darstellung einer solchen weinigen Würze wird das nicht gedarrte geschrotete Malz mit geschrotetem Getreide (Weizen, Hafer, Spelz oder Dinkel, Mais oder Kartoffeln; Roggen wird nicht genommen) eingemeischt, wobei man das Stärkmehl möglichst vollständig in Zucker überzuführen sucht; die süsse Würze wird nach dem Kühlen durch Hefe in Gährung versetzt, wobei man sie vollständig vergähren lässt, weshalb die vergohrene Flüssigkeit, die so zur Essigfabrikation verwendet wird, nicht als Bier bezeichnet werden kann, sondern es ist eine vergohrene weinige Meische, wie sie zur Branntweinbrennerei verwendet wird. Neben dieser vergohrenen Meische wird hierbei zugleich Hefe erhalten, daher die Darstellung solcher Meische behufs der Essigfabrikation oft vortheilhaft mit der Gewinnung von Hefe verbunden wird. Besonders in England wird viel Essig aus Getreidemeische dargestellt, weil hier die Steuerverhältnisse die Benutzung von Spiritus zu Essig erschweren, während in Deutschland die Verwendung von Spiritus jetzt die gewöhnlichere ist, da der Spiritusessig reiner und haltbarer ist und weniger Extractivstoffe enthält.

Der Bier-, Getreide- oder Malzessig enthält die extractiven Stoffe des Getreides und ist reich an nicht flüchtigen Bestandtheilen, darunter namentlich auch phosphorsaure Salze; er hinterlässt 5 bis über 6 Proc. Rückstand.

Branntweinessig oder Spiritusessig ist der in Deutschland

jetzt in grösster Menge fabricirte Essig; er wird aus Spiritus oder Branntwein, der hinreichend mit Wasser verdünnt wird, dargestellt. Hier ist auf Beschaffenheit des zu verwendenden Wassers Rücksicht zu nehmen; es soll möglichst weiches Wasser, welches aber frei von organischen Substanzen sein muss, verwendet werden; hartes Wasser, welches kohlensauren Kalk enthält, würde einen Theil der Essigsäure sättigen. Während Wein aus Trauben- oder Obstsaft, sowie aus Malz und Bier auch ohne Zusatz von Essigferment Essigsäure bilden, ist dies beim Spiritus nicht der Fall; hier muss man Essigferment zusetzen (Essigmutter, Sauerteig), oder man nimmt Körper, die Stickstoffsubstanzen enthalten, aus welchen sich, besonders bei Gegenwart von Essig, leicht Essigferment bildet, wie Malzschrot oder Getreidewürze, Rosinen, Saft von Johannisbeeren oder Stachelbeeren; am häufigsten nimmt man Essig selbst, der meistens hinreichend stickstoffhaltende Substanzen enthält, doch muss dann nicht zu wenig Essig genommen werden.

Der reine Branntweinessig ist ganz oder nahezu farblos, enthält nur wenig nicht flüchtige Bestandtheile, wenn dem Spiritus nicht zu viel Malzwürze u. dergl. zugesetzt war; der reine Branntweinessig enthält wenig stickstoffhaltende Bestandtheile, und ist daher haltbarer als die anderen Essigarten [1]).

Die Fabrikation von Essig besteht nun nach dem darüber Gesagten darin, dass man eine passende hinreichend verdünnte alkoholische Flüssigkeit bei geeigneter Temperatur mit Luft in Berührung bringe; man verfährt hierbei in verschiedener Weise und unterscheidet demnach zwei Fabrikationsmethoden, die ältere langsame Methode der Essigbildung, und die neuere raschere Methode, welche als Schnellessigfabrikation bezeichnet wird.

Langsame Methode der Essigfabrikation.

Es ist unzweifelhaft eine alte Beobachtung, dass weinige Flüssigkeiten, Wein, Bier, mit der Luft in Berührung, sei es in offenen oder schlecht verschlossenen Gefässen, bald sauer und zu Essig werden; die Säuerung tritt besonders rasch ein, wenn die Flüssigkeit mit Hefe in Berührung ist und die Temperatur nicht zu niedrig ist. Diese Erfahrung liegt nun der älteren Essigfabrikation, wie sie noch vielfach besonders für Weinessig und Malzessig fast ausschliesslich im Gebrauch ist, zu Grunde. Wir wollen daher die Fabrikation von Weinessig beschreiben, wie sie namentlich in Frankreich in Betrieb ist. Die Essigbildung kann bei guter Jahreszeit und günstiger Witterung wohl in freier Luft vorgenommen werden, sie ist hier aber unregelmässig; man wählt daher meistens ein geschlossenes Local, welches geschützt und gegen Süden liegt; diese „Essigstube“ oder der Gährraum muss sich leicht gleichmässig auf 30° bis 35° C. heizen lassen, der Raum darf daher nicht zu hoch sein und muss möglichst gegen Abkühlung geschützt, daher mit doppelten Thüren und Fenstern oder ähnlichen Vorrichtungen versehen sein, er

---

[1]) Wenn wir nachstehend die Essigfabrikation beschreiben, so verbietet doch der Raum wie die Tendenz des „Handwörterbuchs der Chemie“ ein allzu specielles Eingehen auf die Einzelheiten des rein technischen Betriebs, z. B. die Häufigkeit des Aufgiessens, die Stärke der Essigmischung u. s. w. In dieser Beziehung ist auf Otto's Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe 5. Aufl. 1862, Bd. II, S. 1 u. fg. zu verweisen.

darf daher nicht zu frei liegen, nicht zu viele Fenster haben, die Mauern müssen hinreichend dicht und dick sein; die Oefen müssen so eingerichtet sein, dass sie die Wärme nicht zu rasch ausstrahlen; Thonöfen sind daher den Eisenöfen in der Regel vorzuziehen, besonders weil letztere im Essigdunst auch leicht rosten. Das Heizen dieser Oefen von der Essigstube aus hat den Vortheil, dass dadurch die sauerstoffarme Luft aus diesem Raume entfernt und so die nöthige Ventilation erleichtert wird; die Oefen werden aber meistens von Aussen geheizt, weil das Heizen von der Essigstube aus viel Gelegenheit zum Abkühlen des Raumes giebt. Natürlich muss die Heizung so eingerichtet sein, dass den heissen Brenngasen durch hinreichend lange Canäle möglichst viel Wärme entzogen wird, ehe sie durch das Abzugskamin entweichen. Endlich müssen verschliessbare Oeffnungen angebracht sein, um die Luft des Raumes hinreichend erneuern zu können, damit es nie an Sauerstoff fehlt.

Der gewöhnliche Wein enthält Alkohol, Wasser und Ferment im passenden Verhältniss; er bedarf also nicht nothwendig einer Beimischung; ein Zusatz von Essig erleichtert aber die Essigbildung.

Die Umwandlung des Weins in Essig findet nun gewöhnlich in Fässern statt; man verwendet dazu weingrüne oder mit Wasser gut ausgelaugte oder „ausgelohte“ Fässer, die man zuerst „einsäuert“, indem man sie mit heissem Essig wiederholt ausspült, damit die Poren des Holzes damit getränkt werden. Diese Säurefässer oder Mutterfässer, meistens von ungefähr 100 bis 300 Liter Inhalt, sind in eisernen Reifen, die mit einem Lack angestrichen sind, gebunden; sie liegen in mehreren Reihen über einander bis zur Höhe des Gährraums; in jedem Fasse ist ausser der Spundöffnung noch eine zweite, entweder in derselben Daube wie jene am vorderen Ende, oder in dem vorderen Fassboden im oberen Drittel. Die beiden Oeffnungen erleichtern den Durchzug der Luft und das Zutreten von Sauerstoff zum Wein. Die vorgerichteten Fässer werden dann zu etwa $^1/_3$ mit gutem Essig gefüllt, dem man (bei Fässern von 230 Litern) etwa 10 Liter Wein zusetzt, was dreimal nach je 8 Tagen mit je 10 Litern wiederholt wird. 8 Tage nach dem letzten Zusatz von Wein werden 40 Liter Essig abgezogen, worauf wieder jede Woche 10 Liter Wein zugesetzt werden, um nach 4 Wochen wieder 40 Liter Essig abzuziehen. Die Essigfässer sollen immer nur zu $^2/_3$ oder $^3/_4$ gefüllt sein, dass die darin enthaltene Flüssigkeit der Luft eine grosse Oberfläche darbiete.

Bei der Essiggährung zeigt sich, da Oxydation stattfindet, ein Erwärmen der Flüssigkeit und daher eine vermehrte Verdampfung; dies zeigt sich durch die höhere Temperatur der Flüssigkeit, durch das Dunsten und durch das Beschlagen der unteren Seite der Schiefersteine, welche zum Bedecken der Spundlöcher dienen, mit Feuchtigkeit, an welcher Erscheinung man das Fortschreiten der Essigbildung erkennt, oder wie man sich ausdrückt, dass die Fässer „gut arbeiten“. Ein anderes Kennzeichen der vorsichgehenden Essigbildung ist der Kahn oder die Essigblume, ein dicker weisser Schaum, der sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet und der aus oxydirten stickstoffhaltenden Körpern besteht (s. unter Essigmutter).

In ähnlicher Weise lässt sich der Essig auch im Kleinen darstellen, auf Fässern sowohl wie in nicht verschlossenen Flaschen, die man im Sommer im Freien an einem warmen Orte, im Winter im Keller,

oder wenn die Gefässe nicht zu gross sind, auch in der Nähe des Zimmerofens oder des Küchenherdes aufstellt; in den Weinländern benutzt man hierzu Reste von Wein, Leckwein u. dergl., und die einzelnen Haushaltungen bereiten häufig so ihren Bedarf an Essig selbst.

Man kann bei der Fabrikation im Grossen begreiflich die Einrichtung auch so treffen, dass man die Fässer in verschiedene Reihen theilt, um, statt aus allen Fässern gleichzeitig alle vier Wochen den fertigen Essig abzulassen, aus der ersten Reihe z. B. in der ersten Woche, aus der zweiten Reihe in der zweiten Woche und so fort abzulassen; im Ganzen wird natürlich nicht mehr Essig erhalten als vorher, man erhält jede Woche $^1/_4$ des Essigquantums, was man sonst nach vier Wochen erhalten hätte.

Statt immer nur einen Theil des fertigen Essigs abzuziehen und durch neuen Wein zu ersetzen, wird zuweilen in der Weise gearbeitet, dass aller fertige Essig abgezogen wird, bis auf einen Rückstand, der als Ferment für die neue Quantität Wein dient.

Dass der Alkohol sich vollständig oder nahezu vollständig in Essig umgewandelt hat, erkennt man an der Abnahme der Temperatur der Flüssigkeit, dem Aufhören des Beschlagens der Spundplatte, dem Geschmack, weiter daran, dass das specifische Gewicht nicht mehr zunimmt, was durch das Acetometer erkannt wird (s. S. 870).

Zuweilen findet in einigen Fässern die Essigbildung sehr unvollständig statt, diese Fässer sind „träge"; diesem Uebelstande kann meistens durch Erhöhung der Temperatur, durch Zusatz von starkem Wein oder von warmem starken Essig abgeholfen werden; oft bleiben diese Mittel ohne Resultat, dann werden die Fässer geleert und nach dem Reinigen mit heissem starken Essig getränkt.

Statt Wein kann man Obstwein, Bier, gegohrene Meische oder Malzwein zur Essigbildung anwenden; man verfährt in ganz ähnlicher Weise, vorausgesetzt dass die Flüssigkeiten die richtige Stärke haben, andernfalls setzt man Wasser, oder wenn die Flüssigkeiten schon zu wässerig sind, alkoholreichere Flüssigkeiten, Spiritus u. dergl., zu, um den Gehalt an Alkohol auf 6 bis 8 Volumprocente zu bringen. Zu Spiritus- oder Branntweinessig mischt man den Spiritus mit der nöthigen Menge Wasser (z. B. 100 Liter Spiritus von 88 Proc. Tr. mit 1400 bis 1500 Liter Wasser) und bringt dann die Essigmischung oder das Essiggut auf die Fässer, natürlich immer mit Zusatz von Essig. Zweckmässig wird warmes Wasser genommen, so dass die Mischung mit einer Temperatur von 30° bis 35° C. in die Fässer kommt.

Der aus den Fässern abgezogene Essig kommt nun meistens in gewöhnlichen Kellern auf Lagerfässer, wo er sich klärt; zugleich findet hier noch eine langsame Essigbildung statt, denn der Essig wird hier noch stärker und verbessert zugleich durch das Lagern Geschmack und Geruch; zuweilen wird dem Essig in den Lagerfässern auch noch etwas Wein oder Spiritus zugesetzt.

Statt auf Fässer kann die weinige Flüssigkeit zur Essigbildung auch in grosse Steinguttöpfe mit hinreichend weiter Oeffnung gebracht werden, die man zu $^3/_4$ oder $^7/_8$ mit der Essigmischung füllt.

In den Essigbildungsgefässen setzen sich mit der Zeit aus Wein, Bier u. s. w. fremde Bestandtheile ab, wie zersetzte Hefe, Weinstein u. dergl.; selbst Branntwein scheidet nach und nach einen solchen Bodensatz von zersetzten Eiweisskörpern u. dergl. ab; zugleich schei-

det sich eine gallertertige Masse ab, die Essigmutter (s. d. Art.), welche mit Essig imprägnirt ist und daher als kräftiges Essigferment wirkt, weshalb man sie in den Gährgefässen lässt.

Die zur Essigbildung erforderliche Zeit ist verschieden nach der Stärke der Essigmischung, mehr oder weniger vollständigem Zutritt der Luft, Menge und Güte des Essigferments und Temperatur des Essigraums. Durch einen grösseren Zusatz von Essig(ferment) und durch Erhöhung der Temperatur wird die Essigbildung beschleunigt; während unter sonst gleichen Umständen unter 25° C. die Essigbildung 8 bis 10 Monate erfordert, wird sie bei 25° C. in etwa 3 bis 4 Monaten, bei 25° bis 30° C. in 2 bis 3 Monaten, bei 30° C. in 6 Wochen, bei 37° bis 38° C. in 4 Wochen vollendet sein. Den wesentlichsten Einfluss hat aber, wie begreiflich, der hinreichende Luftzutritt.

Essig aus Zucker, Rohrzucker oder Traubenzucker, oder Honig erhält man, nachdem man diese Substanzen zuerst in Branntwein verwandelt hat, worauf man diese Flüssigkeit wie die anderen alkoholischen Flüssigkeiten behandelt; solche Vorschriften sind z. B.: auf 100 Liter Wasser nimmt man 12,5 Kilogrm. Zucker, 70 Grm. Weinstein, setzt der etwa 20° C. warmen Flüssigkeit 70 Grm. zerstossene Rosinen und 4 Liter frische Bierhefe zu und lässt die Flüssigkeit gähren. Statt des Zuckers kann man Honig nehmen.

Schnellessigfabrikation.

Die langsame Essiggährung liefert bei guter Behandlung ein günstiges Resultat in Bezug auf die Qualität des Productes, dagegen ist ein wesentlicher Nachtheil dieser Methode ihre Kostspieligkeit, indem sie bei grösserem Betrieb sehr grosse Locale, viele Säuerungsgefässe, lange Zeit und daher ein grosses Capital erfordert.

Boerhave (1668 bis 1738) hat nun, ohne eine richtige Ansicht von dem chemischen Prozess der Essigbildung zu haben, ein beschleunigtes Verfahren eingeführt. Er stellte zwei gleiche Fässer, deren einer Boden herausgenommen war, aufrecht neben einander; beide Fässer wurden mit Weinkämmen (abgebeerten Weintrauben) gefüllt, worauf, um Weinessig zu machen, das eine Fass mit Wein ganz voll, das andere halb voll gefüllt ward. Nach 12 bis 24 Stunden, oder auch nach 3 bis 6 Stunden schon, ward das halbvolle Fass aus dem andern vollgefüllt und diese Operation dann in den angegebenen Zeiträumen wiederholt. In dem halbvollen Fasse ging nun die Essigbildung schnell vor sich, was sich an dem Geruch und der steigenden Temperatur der Flüssigkeit zeigte. Durch häufiges Umgiessen konnte man so in 14 Tagen guten Essig erhalten, was sonst mehrere Monate erfordert hatte. Diese Methode kam deshalb vielfach in Gebrauch. In Oberitalien wendet man noch heute ein ähnliches Verfahren an. Nachdem man nun später durch die Untersuchungen von Davy, Döbereiner und Liebig erkannte, welche Rolle die Luft bei der Essigbildung hatte, war es klar, dass bei dem Verfahren von Boerhave nur die vermehrte Berührung mit der Luft die günstige Wirkung bedinge, dass man dasselbe Resultat noch mit anderen Körpern erreichen könne, die das Gleiche bewirken wie die Weinkämme. Daher war die Aufgabe, die weingeistige Flüssigkeit auf einer sehr grossen Oberfläche mit der Luft in Berührung zu bringen; aus Versuchen diese Aufgabe zu lösen, ging die

jetzige Methode der Schnellessigfabrikation hervor, welche namentlich von Wagenmann und Schützenbach eingeführt wurde.

Um diesen Zweck zu erreichen, nimmt man grosse Fässer, welche so eingerichtet sind, dass in denselben der verdünnte Alkohol mit Luft auf einer sehr grossen Fläche in Berührung kommt. Diese Säuerungsfässer, Fig. 59, 60 u. 61, Essigbilder genannt (auch Essigbildner, früher auch Gradirfässer), sind $1^1/_2$ bis 4 Meter hoch; gewöhnlich haben sie 2 Meter Höhe, sind unten etwa 1,0, oben etwa 1,1 Meter weit; sie sind

Fig. 59.

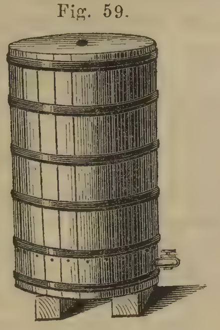


Fig. 60.

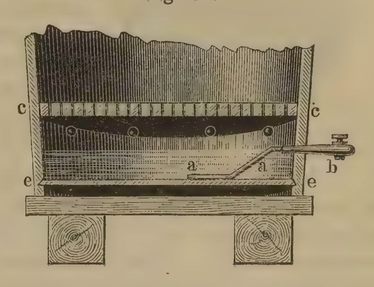
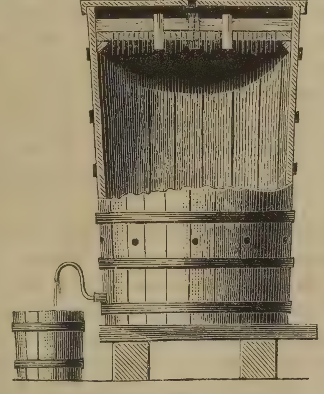


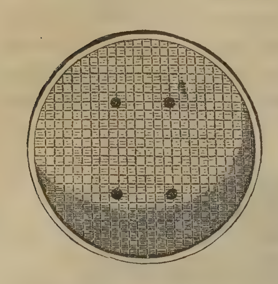
Fig. 61.



aus starken am besten eichenen Dauben gemacht. Ungefähr 30 bis 40 Centimeter über dem unteren Boden ist ein falscher Siebboden (Fig. 60, *cc*) oder ein Rost von hochkantigen Latten angebracht. Dicht unter diesem Boden sind im Umkreise des Fasses in gleichen Abständen 6 bis 8 oder mehr Zuglöcher, die etwa $2^1/_2$ Centimeter im Durchmesser haben, und so gebohrt sind, dass sie von Aussen nach Innen abwärts gehen, damit die im Innern an den Wänden herabrinnende Flüssigkeit nicht bei diesen Löchern herausfliesst. Etwas über dem unteren Boden des Fasses ist (Fig. 61) eine S-förmige Glasröhre so angebracht, dass der höchste Theil der Biegung noch 2 bis 3 Centimeter unter den Zuglöchern bleibt, damit die Flüssigkeit nur so weit steigen, nicht aber aus den Zuglöchern herausfliessen kann. Statt eines solchen Glasrohres kann man einen Hahn (Fig. 60, *b*) anwenden, an welchem innen eine Glasröhre *aa* befestigt, dass sie bis auf den wahren Boden des Essigbilders geht. Ausser diesem Hahn ist unmittelbar über dem wahren Boden ein gewöhnlicher Hahn angebracht, um die Flüssigkeit hier vollständig abfliessen lassen zu können. Etwa 15 Centimeter unter dem oberen Rande des Fasses ist ein Siebboden (Fig. 61), der siebartig mit etwa 3 Millimeter weiten Löchern in Abständen von 3 bis 4 Centimeter durchbohrt ist (Fig. 62 a. f. S.); ausserdem enthält er 4 grössere Löcher von etwa 4 Centimeter Durchmesser. Der Siebboden hat unten in einem Falz liegende Querleisten, damit er sich nicht werfen kann; er liegt in dem Essigbilder auf einzelnen Vorsprüngen oder auf einem vorspringenden Reif; die Fuge zwischen dem Siebboden und der Fasswand wird durch

Werg oder Baumwolle dichtgemacht. Es ist wichtig, dass der Siebboden vollständig horizontal liegt, damit die Flüssigkeit gleichmässig auf der ganzen Oberfläche durchfliesst. Der Essigbilder ist endlich noch mit einem gutschliessenden Deckel geschlossen, in welchem eine Oeffnung von 5 bis 7 Centimeter angebracht ist, welche mittelst eines Schiebers noch verengert werden kann. Etwa 15 Centimeter unter dem oberen Siebboden ist in einer passenden Oeffnung ein ziemlich weit ins Innere des Fasses reichendes Thermometer so angebracht, dass die Scale, welche etwa bis 50° oder 60° C. reicht, aufwärts von 20° C. sichtbar ist, um die Temperatur in dem Säuerungsfass leicht erkennen zu können.

Fig. 62.



Die Essigbilder sind zwischen Einlegboden und Siebboden mit Hobelspänen gefüllt, die aus starken fusslangen Rothbuchenholz (weniger zeckmässiger ist Weissbuchenholz) so gehobelt sind, dass sie dichte Spirale darstellen, wie man sie am besten erhält, wenn man über das gewöhnliche Hobeleisen ein zweites ähnliches Eisen legt, das stumpf und abgerundet ist und nicht völlig bis zur Schneide des Hobeleisens geht; das Holz muss hierbei gerade den rechten Feuchtigkeitsgrad haben. Es ist wichtig, dass die Hobelspäne die richtige Beschaffenheit haben, sich gehörig kräuseln und locker geschichtet bleiben. Man hat jetzt Maschinen zur Anfertigung solcher Späne. Statt der Hobelspäne hat man Holzkohlen in Stücken von Nussgrösse genommen, sie mit Salzsäure ausgezogen und dann ausgewaschen. Nach einigen Angaben sollten die Holzkohlen die Essigbildung wesentlich erleichtern, doch haben sie keinen allgemeineren Eingang gefunden (s. unten), meistens benutzt man Hobelspäne.

Das Fass, die Böden und die Hobelspäne werden nun zunächst mit heissem Wasser ausgelaugt, worauf alles wieder trocknen muss; die Späne kann man auch in künstlicher Wärme trocknen. Die Fässer werden dann auf Lager von passender Höhe gestellt, und darauf mit den Hobelspänen gefüllt, wobei besonders darauf zu achten ist, dass sie überall gleichmässig dicht liegen, damit die Flüssigkeit überall gleichmässig vertheilt herabrinnt und zugleich überall Luft zu derselben hinzutreten kann. Hierauf sind die Essigbilder einzusäuren, zu welchem Ende wiederholt starker warmer Essig (zuletzt von etwa 25° C., zuerst noch heisser) auf den Siebboden gegossen wird, damit von hier aus alle Theile des Fasses wie die Hobelspäne mit Essig imprägnirt oder eingesäuert und zugleich erwärmt werden. Gegen Ende des Einsäurens mischt man dem Essig etwas Braunstein oder Essigmischung hinzu, bei neuem Aufgiessen damit steigend, worauf die Fässer 12 oder 24 Stunde stehen bleiben um die Oxydation durch die stattfindende Erwärmung einzuleiten.

Die Essigbilder stehen nun in einer grossen Anzahl auch in einem passend, auf etwa 20° bis 24° C. geheiztem Local, man kann dieselben zur Säuerung der verschiedenartigen alkoholischen oben (S. 851) erwähnten Flüssigkeiten benutzen; meistens wendet man hierzu reinen Spiritus an, den man mit hinreichend Wasser auf etwa 10° Tr. ver-

dünnt, man mischt auch wohl etwas gegohrene Malzwürze und jedenfalls Essig hinzu.

Zur Darstellung von Weinessig werden solche Essigbilder selten benutzt, weil der Geruch des Products nicht so gut ist, wie bei dem nach der älteren Methode erhaltenen Product. Sie eignen sich überhaupt nicht so gut für Flüssigkeiten, welche viele Extractivstoffe enthalten, weil dadurch die Hobelspäne verunreinigt und bald unbrauchbar werden, daher eignen die Essigbilder sich noch weniger für Darstellung von Bier- und Getreideessig, und auch zu dem Branntwein darf nicht zu viel Malzwürze gesetzt werden. Zusätze von Hefe, Sauerteig u. dergl. sind hier aber ganz umpassend wegen der Verunreinigung der Hobelspäne.

Man benuzt also ein Gemenge von Branntwein von 6 bis 10 Proc. Tr. mit Essig und Ferment versetzt, diese Mischung, das Essiggut oder die Essigmischung, wird auf den Siebboden des Essigbilders gegossen, fliesst hierdurch über die Hobelspäne, oxydirt sich, und erwärmt sich in Folge davon vielleicht 6° bis 8° C. über die umgebende Temperatur, fliesst dann in den unteren Theil des Essigfasses und sammelt sich hier und erkaltet allmälig, während der untere Theil der hier stehenden Flüssigkeit durch das S-förmige Rohr oder den ähnlich wirkenden Hahn (Fig. 61 u. 60) abfliesst. Die von dem Essigbilder abfliessende Flüssigkeit enthält nun, nachdem sie ein Mal das Fass passirt, noch reichlich Alkohol; um stärkeren Essig zu machen, muss die Flüssigkeit noch zwei oder drei Mal, um schwächeren Essig zu machen wenigstens noch ein Mal den Essigbilder passiren. Da starker Alkohol die Wirkung des Essigferments schwächt und sich daher weniger leicht oxydirt, und da überdies aus einer alkoholischen Flüssigkeit mehr Alkohol verdunstet als aus einer alkoholreicheren, so setzt man dem Essiggut für starken Essig nicht allen Alkohol auf ein mal zu, sondern theilt denselben, aber nicht in gleiche Theile, weil sonst die späteren Mischungen, welche noch unoxydirten Alkohol enthalten, zu alkoholreich würden. Man nimmt daher von 100 Liter Spiritus zuerst etwa 60 bis 66 Liter, das zweite Mal 20 bis 30 Liter, und das dritte Mal 10 bis 14 Liter. Bei der Vertheilung des Essigguts auf die Essigbilder und dem Fertigmachen des Essigguts wird nun vielfach nach verschiedenen Principien verfahren, und man arbeitet in verschiedenen Fabriken ganz verschieden in Bezug auf Stärke der Mischung, auf die aufzugiessende Quantität und ihre Temperatur, wie in Bezug auf den Zeitraum des Aufbringens der Flüssigkeit auf die Bilder. Häufig verbindet man 3 oder 4 Essigbilder zu einer Gruppe oder einem System in der Weise, dass man den von dem ersten Bilder abfliessenden Essig in einem besondern Mischungsfäss sammelt, nach dem Zusatz von Spiritus auf einen zweiten Bilder bringt, von diesem in ein Mischungsfass bringt, wo der Rest Spiritus hinzugesetzt wird, worauf die Mischung auf den dritten Bilder kommt, der dann den fertigen Essig giebt. Bei dem eben angedeuteten Verfahren geht die hauptsächliche Oxydation in dem ersten Essigbilder vor sich, hier findet also auch die stärkste Wärmeentwickelung statt. Es ist daher zweckmässig, die Essigfässer von Zeit zu Zeit in einer anderen Reihenfolge zu nehmen.

Statt den Branntwein nach und nach auf verschiedene Essigbilder zu bringen, um ihn ganz in Essig zu verwandeln, kann man ihn begreif-

lich auch wiederholt auf den gleichen Essigbilder zurückbringen, wobei man vor dem jedesmaligen Aufgiessen den angegebenen Spiritus zusetzt.

Der Prozess in den Essigbildern ist also folgender; das Essiggut fliesst durch den Siebboden und möglichst gleichmässig über die Hobelspäne herab, nimmt hier fein vertheilt rasch Sauerstoff[1]) aus der Luft auf, erwärmt sich so, dass die Temperatur hier in Folge der Oxydation um 6⁰ bis 8⁰ C. steigt, fliesst herab und sammelt sich unter dem Einlegboden oder fliesst von dort sogleich durch das Glasrohr ab.

Die Luft der Essigbilder ist durch den Sauerstoffverlust wie durch die Erwärmung leichter geworden, steigt daher in die Höhe und entweicht oben durch die Oeffnung des Deckels wie aus einem Kamin; dafür tritt durch die unteren Oeffnungen fortwährend frische Luft ein; während also die Essigmischung von oben nach unten fliesst, steigt die Luft von unten nach oben. Der Luftzutritt kann hier nun ganz regulirt werden, dadurch dass die Zugöffnungen unten am Fass oder die Schieberöffnung am oberen Deckel mehr geöffnet oder weiter geschlossen werden. Die Essigbildung hängt, wie oben angegeben, davon ab, dass der Alkohol hinreichend Sauerstoff zur Oxydation vorfinde. Bei der älteren langsamen Essigfabrikationsmethode genügte der zufällige Luftwechsel durch die unvermeidlichen Risse der Thüren, der Fenster, durch die Poren der Mauer u. s. w. Es ist nun leicht begreiflich, dass der Luftwechsel bei der Schnellessigfabrikation auch in dem Masse schneller sein muss, als die Essigbildung eine schnellere ist; bei zu wenig Luft würde sich dann statt Essigsäure das so leicht flüchtige Aldehyd bilden. Ueberdies wird nur der kleinere Theil des Sauerstoffs der Luft zur Oxydation des Alkohols verwendet (Knapp fand in der aus dem Essigbilder entweichenden Luft 19,1 Volumprocent, Otto 14 bis 16 Volumprocent Sauerstoff, demnach wurden also nur $^1/_9$ nach Knapp, oder nach Otto im Durchschnitt $^2/_7$ des Sauerstoffs verbraucht). Daher ergiebt sich die Nothwendigkeit für Ventilation der Essigstube zu sorgen, nur ist hier ein Uebermaass eben so schädlich wie ein Mangel; die Erfahrung hat gezeigt, dass eine zu starke Ventilation eben so wohl die Ursache des schlechten Arbeitens der Essigfässer sein kann, als ein Mangel an Sauerstoff. Auch bei den einzelnen Essigbildern darf der Zug nicht zu stark sein, weil die durchstreichende Luft durch Entziehung von Wärme das Innere des Fasses abkühlt und dadurch störend auf den Gang der Essigbildung einwirkt; überdies verdampft hier unvermeidlich Wasser, Alkohol und etwas Essigsäure, um so mehr je höher die Temperatur und je grösser die Luftmasse; es ist daher wichtig, dass das durch die Essigbilder streichende Luftquantum nicht grösser als nöthig sei; die Zugöffnungen dürfen daher auch nicht zu gross sein, und am Abend nach dem letzten Aufgiessen werden diese Oeffnungen fast ganz geschlossen, weil die Fässer in der Nacht wenig Luft bedürfen. Dieser geringere Luftzug gewährt dann noch den Vortheil einer geringeren Abkühlung.

Man hat auch versucht, die mit der Luft aus dem Fassraum ab-

---

[1]) In welch bedeutendem Verhältniss die Oberfläche durch Vertheilung wächst, ergiebt sich, wenn man durch Rechnung findet dass ein Quantum Essiggut, etwa 160 Kilogrm., das in einem Fass etwa 7 Quadratfuss Oberfläche hat in einzelnen Tropfen vertheilt fast 6000 Quadratfuss Oberfläche hat, also mehr als das 850fache (Knapp).

ziehenden Dämpfe von Alkohol und Essig durch Abkühlung zu condensiren; die Gefahr, dadurch den richtigen Gang der Essigbilder zu stören, ist aber so gross, dass der zu erwartende Vortheil dagegen kaum in Anschlag kommt (s. S. 865).

Da der gute Gang der Essigbilder wesentlich von ihrer Temperatur abhängt, so darf also nicht zu viel und nicht zu kalte Flüssigkeit auf einmal aufgegossen werden; man erwärmt die Essigmischung vor dem Aufgiessen auf etwa 22° bis 25° C., so dass die Temperatur in den Bildern nicht unter 35° C. sinkt. Ein Essigbilder kann bei gutem Gang nur ein bestimmtes von der Luftmenge abhängiges Quantum von Essigsäure bilden, man wird daher wenig starken oder mehr aber schwächeren Essig erhalten.

Der regelmässige Gang der Schnellessigfabrikation erfordert viel mehr Sorgfalt und Aufmerksamkeit von Seiten des Fabrikanten, als das bei der älteren Fabrikationsmethode der Fall ist; das Gelingen ist hier wesentlich abhängig von gleichmässiger Arbeit, dass die Temperatur der Essigfässer wie die der Mischung gleich bleibe, und dass die Mischung regelmässig und gleichmässig an allen Stellen durchfliesse; nun wird aber die Mischung so gut wie die Luft an einzelnen Stellen in den Fässern leichter hindurchgehen als an anderen, weil die Hobelspäne nicht überall gleich dicht liegen. Die Anwendung von Holzkohlen statt Hobelspänen hat in dieser Beziehung auch kein günstiges Resultat gegeben. Von grosser Wichtigkeit ist natürlich das regelmässige Aufgeben der Essigmischung auf die Bilder; meistens wird so gearbeitet, dass in bestimmten Zeitabschnitten, etwa alle Stunde ein bestimmtes Quantum Essiggut auf einmal auf den Siebboden gegossen wird, und hier allmälig durchfliesst. Zweckmässiger wäre es, wenn man Vorrichtungen treffen könnte, damit die Essigmischung Tag und Nacht gleichmässig durchtröpfeln würde. Um dies zu erreichen, hat man vielfach versucht, den Siebboden so einzurichten, dass die Flüssigkeit hier nur in einzelnen Tropfen, also langsam und gleichmässig abfliessen soll, ähnlich wie beim Gradiren der Salzsoole, daher die Fässer dann als Gradirfässer bezeichnet werden. Zu dem Ende brachte man in die kleinen Löcher des Siebbodens (Fig. 61, S. 859) kurze, oben mit einem Knoten versehene Bindfäden oder ausgedroschene Kornähren, vieleckige Holzstifte, dünne Glasröhrchen oder dergleichen, welche ein allmäliges gleichmässiges Durchsickern der Flüssigkeit durch die Späne bewirken sollten, während die über dem Essigbilder angebrachten Bütten mit Hähnen ein gleichmässiges Nachfliessen der Essigmischung ermöglichten. In den vier grösseren Löchern des Siebbodens (s. Fig. 62, S. 860) sind dann Glasröhren angebracht, die so hoch sind, dass die Flüssigkeit hier nicht durchfliesst, damit hier die Luft abziehen kann. In der Praxis haben sich nun die zahlreichen sogenannten Gradirvorrichtungen nicht bewährt, weil die in der angegebenen Weise verengten Löcher des Siebbodens sich bald hier und da durch Schleim, Essigmutter u. s. w. zusetzen, so dass das Nachfliessen und die Vertheilung der Flüssigkeit dann eine sehr unregelmässige ist. Man giesst daher jetzt allgemein in bestimmten Perioden (etwa jede Stunde) die nöthige Menge Essigmischung auf den Siebboden, dessen feine Oeffnungen aber keine Bindfäden und dergl. enthalten. Um hier die Handarbeit zu ersetzen, hat man auch verschiedene Vorrichtungen angebracht, z. B. Schauckeltröge, die sich abwechselnd füllen, und daher in gewissen Zwischen-

räumen sich wieder entleeren. Aber solche Vorrichtungen haben wenig Eingang gefunden.

Eine andere Schwierigkeit liegt darin, dass nur die gerade nöthige Menge Luft durch die Fässer geht; erwärmen sich die Fässer, so wird der Zug sehr stark, es geht ein Ueberschuss von Luft durch, und mit dieser entweicht Alkohol- und Essigdampf. Es sollte nie an Sauerstoff fehlen, der vorhandene möglichst vollständig benutzt werden. Daraus geht hervor, dass auch die Schnellessigfabrikation wesentliche Mängel hat. Man hat sich bemüht diese zu heben, und hat besonders nun in England Modificationen angebracht, welche in abgeänderter Weise auch wieder in Deutschland Eingang gefunden haben.

Dass der Gang der Essigbilder der fortwährenden Beobachtung bedarf, ergiebt sich theils aus der Temperatur des Bilders, die daher fortwährend zu beobachten ist, namentlich lässt sich auf den Gang der Essigbildung aus der Veränderung des specifischen Gewichts der Essigmischung schliessen, indem dieses zunimmt in dem Maasse als Alkohol verschwindet und Essigsäure sich bildet. Man kann daher den Uebergang des Alkohols in Essigsäure mit dem Aräometer verfolgen, nur muss dieses Instrument einen hinreichend dünnen Hals haben und empfindlich genug sein, um geringe Differenzen zu zeigen; eine Zunahme des specifischen Gewichts um 0,00338 (Otto) oder 0,00343 (Balling) entspricht einer Zunahme um 1,0 Proc. wasserfreier Essigsäure oder 1,176 Proc. Essigsäurehydrat. Man kann also leicht ein Aräometer construiren, wo jeder Grad 1 Proc. Essigsäure entspricht. Balling hat ein solches Essigbildungsprober genanntes Aräometer construirt, an welchem bei 17,5° C. 3 Punkte bestimmt sind, die dem specifischen Gewicht 0,983 (10 procentiger Weingeist), 1,000 (Wasser) und 1,034 (10 Proc. Essig) entsprechen; die Entfernung zwischen den ersten beiden Punkten ist in 5 Theile, zwischen 1,00 und 1,034 in 10 Theile oder Grade getheilt; der dem specif. Gewicht 1,00 entsprechende Punkt mit 0 bezeichnet.

Man benutzt in London [1]) sehr grosse Essigfässer, etwa 13 Fuss hoch, oben 15 Fuss, unten 14 Fuss weit; sie haben also 2145 Cubikfuss Inhalt; $2\frac{1}{2}$ Fuss über dem wahren Boden liegt ein falscher Boden, der Raum über dem letzteren ist mit kleinen Holzabschnitten bis nicht völlig an den Deckel gefüllt. In einer gewissen Höhe über dem Essigbilder ist der Vorrathsbehälter mit Essiggut angebracht; diese Flüssigkeit fliesst, mittelst eines Hahnes regulirt, durch eine senkrechte Röhre durch den Deckel des Fasses hindurch in ein Kreuz, welches aus zwei horizontalen Röhren besteht. Diese Röhren gehen bis nahe an die Wandung des Fasses; sie sind hohl, an den Enden geschlossen, haben an der unteren Seite eine Reihe feiner Löcher, durch welches die Flüssigkeit wie durch eine Brause herausfliesst. Das Kreuz wird nun durch mechanische Kraft um seine verticale Achse langsam gedreht, dadurch fliesst das Essiggut in einem feinen Regen vertheilt höchst gleichförmig über die Holzklötzchen herab, und die Vertheilung der Flüssigkeit ist hier so gleichförmig wie sie nach den oben beschriebenen in Deutschland gebräuchlichen Methoden in mit Hobelspähnen gefüllten Fässern nie erreicht wird. Die Luft tritt in diese Essigfässer oben durch den Deckel ein, und wird durch ein im Centrum des echten Bodens befind-

[1]) Knapp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 113.

liches weites Rohr, welches bis dicht unter den falschen Boden hinaufgeht, mittelst einer doppelt wirkenden Luftpumpe (man benutzt in London ein umgekehrtes Baader'sches Glockengebläse) unten abgesogen; beim Niedergehen der Glocken entweicht diese verbrauchte Luft nach Aussen, ist dabei aber genöthigt durch das kalte Sperrwasser zu gehen, in dem sich dann Weingeist und Essigdämpfe verdichten.

Dieses Verfahren bietet nun gegenüber dem gewöhnlichen Verfahren bei der Schnellessigfabrikation wesentliche Vortheile. Ein solcher liegt namentlich in der Grösse der Fässer, indem ein Essigbilder von der angegebenen Grösse so viel Essig liefert als 6 gewöhnliche Essigbilder von 6 Fuss Höhe und 4 Fuss Weite; diese letzteren haben zusammen etwa 603 Quadratfuss, jener grosse nur 611 Quadratfuss Daubenfläche, der Cubikinhalt verhält sich aber bei fast gleicher Oberfläche nahe wie 1 : 3,8, es resultirt also eine Ersparniss an Daubenholz und an Brennmaterial, denn die Wärme bleibt hier in diesem Fasse viel besser zusammen. Ein weiterer Vortheil liegt in der ununterbrochenen und gleichmässigen Vertheilung des Essiggutes über die Klötzchen, die, mit der Säge unregelmässig zugeschnitten, sich nicht dicht auf einander legen können, daher regelmässige gut vertheilte und gleich bleibende Zwischenräume bilden, da sie ihre anfängliche Lage während des Betriebes nicht ändern. Dann kann namentlich der Luftzutritt beliebig regulirt werden; er ist nur abhängig von der Temperatur der Bilder; der Luft kann daher der Sauerstoff viel vollständiger entzogen werden, so zwar, dass bei gutem Gange selbst ein mit Bleizucker präparirter und angezündeter Bindfaden in der entweichenden Luft verlischt; danach geht also verhältnissmässig weniger Luft durch diese Bilder. Endlich ist der durch Verdampfen von Alkohol und Essig verursachte, sonst nicht unbedeutende Verlust hier fast gleich Null, weil das Sperrwasser, welches den verdampften Alkohol aufnimmt, und sich zu gleicher Zeit erwärmt, wieder zu der Essigmischung benutzt wird.

In Deutschland hat man das Absaugen der Luft unter den Essigständern statt durch eine Luftpumpe dadurch zu bewirken gesucht, dass man die unten aus den Essigbildern kommenden Abzugsröhren in weite Röhren leitet, welche in erhitzte und dadurch als Aspiratoren wirkende Kamine gehen; solche Vorrichtungen sind von Treun und von Schulze angebracht; sie haben noch keine weite Verbreitung gefunden.

Statt der Holzstückchen hat man hier auch Kohlen von weichem Holze zum Füllen der Essigfässer genommen; der untere Theil des Essigfasses enthält wallnussgrosse Kohlen, der obere Theil haselnussgrosse Stücke; der mittlere Theil enthält grosse und kleine Stücke. Auf der obersten Kohlenschicht steht eine Siebwanne, so dass sie die Kohlen berührt, und daher die hier befindliche Flüssigkeit unmittelbar von den Kohlen aufgesogen wird. Nach den Versuchen von Stenhouse über Verwesung organischer Körper in Berührung mit Holzkohle muss man annehmen, dass die Kohle besonders geeignet ist, die Oxydation von Alkohol an der Luft zu veranlassen. Hierfür scheint auch die Thatsache zu sprechen, dass Spitaler kleine Essigbilder von 10 Liter Inhalt construirt, die hinreichende Grösse haben, um den Essig für Haushaltungen, für Apotheken u. s. w. zu liefern; solche Essigbilder sind von verschiedenen Seiten gerühmt [1]). Von anderer Seite ist frei-

[1]) Dingler's polytechn. Journ. Bd. CXXIII, S. 240; Pharm. Centralbl. 1852, S. 224.

lich hervorgehoben, dass das Essiggut in solchen Apparaten leicht absteht in Folge der gährungswidrigen Eigenschaften der Holzkohlen.

Die regelmässige Essigbildung in den Bildern wird zuweilen unterbrochen, es treten oft eigenthümliche Krankheiten der Fässer auf; entweder es zeigt sich keine merkliche Temperaturzunahme in denselben, dann geht der Alkohol grösstentheils unzersetzt durch die Bilder; oder es kann auch umgekehrt sich hier eine hohe Temperatur zeigen, und doch ein schwacher Essig resultiren, der meistens trübe, schlecht schmeckend und oft voller Essigaale ist. Zuweilen enthält der Bilder zu viel Ferment, ein anderes Mal zu wenig Ferment; ersteres lässt sich oft durch Durchgiessen von warmem Essig zum Theil wegspülen; letzterer Uebelstand wird oft gehoben, wenn man wiederholt denselben Essig erwärmt auf den Bilder zurück giesst, um seine Temperatur auf 38⁰ bis gegen 40⁰C. zu erhöhen. Ist der regelmässige Gang eines Essigbilders einmal in Unordnung gekommen, so hilft oft nur eine vollständige Reinigung aller Theile des Bilders; in jedem Essigbilder setzen sich nämlich nach kürzerer oder längerer Zeit so viel Essigmutter, Schleim u. s. w. auf den Hobelspänen ab, dass ein guter Gang des Essigbildungsprozesses unmöglich ist; der Essigbilder wird dann geleert, das Fass wird in allen Theilen tüchtig gereinigt, ebenso die Hobelspäne; nach dem Trocknen wird das Fass dann wieder zusammengestellt, angesäuert und von Neuem in Gang gebracht.

Als einer eigenthümlichen Erscheinung ist hier noch der sogenannten Essigaale zu erwähnen, das sind kleine halblinienlange schlangenartige Infusorien, *Vibrio aceti*, die sich sehr lebhaft bewegen und leicht mit blossem Auge wahrgenommen werden können. Diese Infusorien finden sich oft in grösserer, oft in geringer Menge, ohne dass man dafür immer einen Grund anzugeben weiss. Denn wenn sich zuweilen auch bei kranken Fässern besonders viel Essigaale bilden, so sollen sie doch auch wieder bei vollkommen regelmässigem und gutem Gange der Fässer vorkommen. Man nimmt gewöhnlich an, dass diese Essigaale Essigsäure consumiren; da die Abnahme jedenfalls sehr gering ist, so lässt sie sich direct nicht nachweisen. Die Essigaale leiden durch Aufgiessen des alkoholischen Essigguts, wie es scheint, nicht, dagegen können sie durch Erhitzen des Essigs oder Aufgiessen von heissem Essig auf die Bilder getödtet werden; auch Zusatz von etwas ätherischem Oel oder von Mineralsäuren, wie etwas Schwefelsäure, vernichtet sie leicht; man muss sich aber hüten, zu viel von den genannten Stoffen zu nehmen, weil sonst die Fermente auch gestört werden und die Essigbildung dann aufhört. Man hat oft die Essigaale für die Larven der sogenannten Essigfliege (*musca cellaris*) gehalten, eines kleinen Insectes, zur Gattung *Ichneumon* gehörig, welches sich in den Essigstuben in grossen Schwärmen und besonders in den oberen Theilen in der Gegend der Fassdeckel einfindet.

Statt Spiritus oder Branntwein kann man bei der Schnellessigfabrikation auch andere alkoholische Flüssigkeiten anwenden, wie Wein, Obstwein, Bier, Malzwein u. s. w.; diese Flüssigkeiten eignen sich aber hierfür viel weniger als reiner Branntwein, weil sie zu viel extractive Stoffe enthalten und daher die Essigbilder zu schnell verunreinigen. Aus demselben Grunde darf der Essigmischung nur Alkohol und Wasser, keine fremde Substanz und auch nicht zu viel Ferment zu-

gesetzt werden; die Mischung, welche auf die Essigbilder kommt, soll jedenfalls klar sein.

Die Veränderung, welche die alkoholische Flüssigkeit bei der sogenannten Essiggährung erleidet, trifft, wenn zunächst auch den Alkohol, doch nicht ausschliesslich denselben. Aller Spiritus enthält bekanntlich Fuselöl, welches sehr verschiedenen Geruch zeigt, bald angenehm wie beim Weinbranntwein, bald unangenehm wie beim Kartoffelbranntwein riecht. Diese Fuselöle erleiden nun bei der Essigbildung auch eine Zersetzung, die sich durch den Geruch zu erkennen giebt, deren Natur aber nicht näher bekannt ist. Im Allgemeinen bildet sich bei der langsamen Methode Essig von angenehmerem Geruch als bei der Schnellessigfabrikation. Feinerer Tafelessig wird daher am besten nach der älteren Methode dargestellt, oder man versetzt den Essig aus den Essigbildern mit Wein und lässt ihn dann auf gewöhnlichen Essigfässern fertig werden. Nach Schulze erhält man auch in den Essigbildern Essig von sehr gutem Geruch, wenn man der Essigmischung ätherische Oele, besonders Nelkenöl (oder Gewürznelkenauszug), zusetzt. Auch Kornfuselöl lieferte Essig, der einen angenehmen Geruch und Geschmack zeigte, während Kartoffelfuselöl dem Essig einen scharfen kratzenden Geschmack ertheilte. Zuweilen setzt man dem fertigen Essig auch etwas Kräuteressig oder Gewürze zu, um ihm einen angenehmeren Geschmack zu ertheilen; auch sehr wenig Essigäther oder Birnenessenz (s. d. Art.) soll eine gute Wirkung geben.

Der nach der einen oder der andern Methode dargestellte Essig kommt zuerst nöthigenfalls auf besondere Fässer zum Klären und darnach auf die Lagerfässer, wo dann noch eine langsame Bildung von Essigsäure stattfindet, wenn noch etwas Alkohol vorhanden ist, und wo zugleich der Geruch und Geschmack des Essigs sich verbessert.

Der Essig, nach der älteren oder neueren Methode dargestellt, enthält neben Essigsäure und Wasser alle nicht flüchtigen Substanzen der ursprünglich verwendeten Flüssigkeit mehr oder weniger zersetzt, namentlich sogenannte Extractivstoffe, Zucker, Gummi, Stickstoffverbindungen, andere Pflanzensäuren, verschiedene Salze, Farbstoffe u. s. w. Er enthält ausserdem an flüchtigen Bestandtheilen ausser Essigsäure und Wasser geringe Mengen Oele, vielleicht Aetherarten, zuweilen etwas Aldehyd und häufig noch etwas Alkohol. Der Essig ist meistens gefärbt, der Weinessig ist z. B. roth oder gelb, der Bieressig dunkelgelb oder braun, der Obstessig hellgelb; nur der reine Spiritusessig ist farblos, wird aber oft doch der Consumenten wegen gefärbt, z. B. gelb durch gebrannten Zucker (Caramel), roth durch Heidelbeeren, Malven u. dergl. Der Essig hat einen stärker oder schwächer sauren Geschmack und einen sauren mehr oder weniger angenehmen Geruch. Sein specifisches Gewicht schwankt nach dem Gehalt an Essigsäure und an extractiven Substanzen zwischen 1,0015 und 1,034.

Der Werth eines Essigs wird bedingt theils durch die Art der fremden Beimischungen, insofern sie auf Geschmack und Geruch wesentlichen Einfluss haben, theils durch den Gehalt an Essigsäure, durch die Stärke. Für die Verwendung zu Speisen ist der Weinessig wegen seines angenehmeren Geschmacks und Geruchs am werthvollsten; geringeren Werth haben Bier- und Obstessig und auch Branntweinessig, welcher letztere dagegen für viele technische Zwecke der geeignetste

ist, weil er am wenigsten fremde Theile enthält, und daher am farblosesten ist und sich am wenigsten leicht verändert, während im Bier- und Weinessig die fremden Bestandtheile sich leicht zersetzen und dann zur Schimmelbildung Veranlassung geben, worauf dann die Essigsäure selbst auch Zersetzungen erleidet.

Der gewöhnliche Essig kann von den fremden nicht flüchtigen Bestandtheilen durch Destillation getrennt werden; man nimmt die Destillation in Glasretorten oder in kupfernen Blasen vor, welche letzteren dann aber mit einem Helm von Glas oder Zinn und mit einer Kühlröhre von Glas oder Silber verbunden sind. Das Product ist der destillirte Essig, *Acetum destillatum* (s. d. Art. S. 877).

Die Untersuchung des Essigs hat den Zweck, theils den Gehalt an Essigsäure, d. h. die Stärke des Essigs, zu bestimmen, theils die Art der fremdartigen Beimengungen kennen zu lernen, namentlich um zu sehen, ob absichtlich fremde Substanzen zugesetzt sind, was namentlich in England und Frankreich nicht selten vorkommen soll. Zuweilen finden sich im Essig geringe Mengen schädlicher Metalle, aus den Gefässen herrührend, mit welchen der Essig in Berührung kam; so findet man zuweilen Kupfer, Blei (auch von Bleiglasur der Gefässe herrührend), Zinn oder Zink im Essig; um auf diese Metalle zu untersuchen, concentrirt man 200 bis 300 Grm. Essigsäure durch Abdampfen und behandelt die filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff; der Niederschlag wird in der gewöhnlichen Weise auf die genannten Metalle untersucht. Diese Metalle lassen sich dem Essig wohl durch Digeriren mit Holzkohle entziehen, dabei verliert der Essig oft auch an Qualität, insofern ihm die färbenden und riechenden Stoffe entzogen werden. Zuweilen enthält der Essig Zusätze, um den Abnehmer über seine Stärke zu täuschen; man verwendet zu dem Zwecke theils Stoffe, die einen brennenden Geschmack haben, wie gewöhnlichen oder spanischen Pfeffer, Senf, Bertramswurzel, Paradieskörner u. dergl., oder man setzt stärkere Säuren hinzu, Schwefelsäure oder Salzsäure, unreine Weinsteinsäure, seltener wohl Salpetersäure.

Die Gegenwart der ersteren Art Körper erkennt man leicht dadurch, dass man den verdächtigen Essig genau mit kohlensaurem Natron oder mit kohlensaurem Kalk neutralisirt; reiner Essig wird dann einen schwach salzigen, milden Geschmack haben, während bei verfälschtem Essig der brennende Geschmack der Gewürze nun deutlich hervortritt und beim Erwärmen dann auch oft dem Geruch sich bemerkbar macht. Schwefelsäure giebt sich schon durch die stärkere Wirkung auf die Zähne (Stumpfmachen derselben) zu erkennen, sicher durch die Reaction auf Barytsalze. Hierbei ist aber zu beachten, dass der meiste Essig wohl an und für sich geringe Mengen schwefelsaurer Salze enthält, eine geringe Trübung von schwefelsaurem Baryt lässt daher nicht auf Zusatz von Schwefelsäure schliessen. Man kann daher auch den Essig zuerst abdampfen, den Rückstand mit starkem Alkohol ausziehen, der nur freie Schwefelsäure, nicht aber schwefelsaure Salze löst, worauf diese Lösung nach dem Abdampfen und Lösen in Wasser untersucht wird. Statt mit Barytsalz kann man den Essig auch mit einer Lösung von Chlorcalcium untersuchen, welches auf schwefelsauren Kalk im Essig nicht reagirt und nur einen Niederschlag giebt, wenn mehr als etwa 0,001 Schwefelsäure im Essig vorhanden ist. Man kann die freie Schwefelsäure endlich auch durch die Umwandlung von

Stärkmehl erkennen; man kocht zu dem Ende 100 Grm. Essig mit 0,100 Grm. Stärkmehl 20 bis 30 Minuten lang und setzt dann Jod hinzu; war auch nur wenig freie Schwefelsäure vorhanden, so ist die Stärke in Dextrin und Zucker verwandelt und reagirt nicht mehr auf Jod; Essigsäure veränderte dagegen die Stärke nicht.

Der Essig, woraus er auch gewonnen sein mag, enthält wohl geringe Mengen Chlormetalle und giebt daher mit Silbersalz einen Niederschlag von Chlorsilber; ein starker Niederschlag lässt auf Gegenwart von freier Salzsäure schliessen; um diese nachzuweisen, kann man, wie bei Schwefelsäure, mit Stärkmehl kochen und dann mit Jod reagiren. Oder man destillirt den Essig, wo sich dann die freie Salzsäure im Destillat findet; oder man dampft den Essig im Wasserbade zur Trockne ab, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Silbersalz, wo der in Salpetersäure unlösliche Niederschlag weniger stark als im frischen Essig ist, wenn freie Salzsäure vorhanden war.

Salpetersäure wird wohl nicht leicht dem Essig zugesetzt werden, ihre Gegenwart lässt sich durch Abdampfen der mit Kali neutralisirten Flüssigkeit und Untersuchung des Rückstandes erkennen. Auch würde die freie Salpetersäure beim Kochen das Stärkmehl zersetzen, wie die anderen freien Mineralsäuren.

Die organischen Säuren, Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure u. a. m. sind zu hoch im Preise, um zur Verfälschung von Essig in betrügerischer Absicht verwendet zu werden; sie unterscheiden sich von der Essigsäure dadurch, dass sie nicht flüchtig sind, bleiben also beim Abdampfen im Wasserbade zurück, während Essigsäure sich dabei vollständig verflüchtigt. Zuweilen soll der Essig mit unreiner Weinsäure versetzt werden, die man zu diesem Zwecke durch Kochen von Weinstein mit Schwefelsäure darstellt, wobei schwefelsaures Kali sich abscheidet. Der so verfälschte Essig, der dann auch unfehlbar Schwefelsäure enthält, hinterlässt beim Abdampfen im Wasserbade die Weinsäure, die man in wenig Wasser löst, dann die Hälfte der Lösung genau mit kohlensaurem Kali sättigt und darauf die andere Hälfte der Lösung zusetzt, wo sich Weinstein abscheidet, wenn Weinsäure vorhanden war.

Ein geringer Gehalt an Weinstein charakterisirt den Weinessig; man setzt zuweilen auch dem Spiritusessig etwas Weinstein zu, um ihm einen angenehmeren Geschmack zu geben; ein solcher Zusatz kann nicht als Betrug bezeichnet werden.

Um den Gehalt des Essigs an Essigsäure, seine Stärke selbst zu bestimmen, wenn sonst keine freien Säuren vorhanden sind, hat man verschiedene Methoden. Das gewöhnlichste Verfahren, um den Gehalt von wässerigen Säuren aller Art zu bestimmen, ist die Bestimmung des specifischen Gewichts durch das Aräometer. Die Dichtigkeit giebt nun aber beim Essig einen sehr unsichern Maassstab zur Bestimmung des Gehalts an Säure, weil in dem Essig auch andere Bestandtheile als Essigsäure sind, die das specifische Gewicht vermehren, wie Extractivstoffe, Salze, Schleim u. s. w.; Bier- und Malzessig wird daher immer dichter sein als Branntweinessig, so dass zwei Essige von gleicher Stärke verschiedenes specifisches Gewicht, oder umgekehrt bei gleichem specifischen Gewicht sehr verschiedene Stärke haben können; so enthält Bieressig z. B. bei gleichem specifischen Gewicht jedenfalls weniger Essigsäure als Spiritusessig. Ferner ist aber auch der Unterschied im specifischen Gewicht, der durch den verschiedenen Gehalt an Essig-

säure bedingt wird, nur gering; er beträgt für je 1 Proc. Säure 0,003; die Angaben des Aräometers können daher nicht genau sein. Der Umstand, dass Essigsäurehydrat und wässerige Säure von etwa 54 Proc. Gehalt gleiches specifisches Gewicht haben, kommt beim gewöhnlichen Essig freilich nicht in Betracht, weil es sich hier immer um viel wasserreichere Mischungen handelt. Man kann daher das Aräometer nur benutzen, um Essige von gleicher Abkunft mit einander zu vergleichen; dieses Instrument ist aber unentbehrlich, um bei der Gährung der alkoholischen Flüssigkeiten durch die Zunahme des specifischen Gewichtes den Fortschritt der Essigbildung zu erkennen. Um den Gehalt von Essig an Essigsäure zu erkennen, können wir allein die Menge einer Base, die zu seiner Sättigung nöthig ist, als Maassstab nehmen, eine Methode, die seit langer Zeit im Gebrauch ist, die man aber in verschiedener Weise anwendet.

In den Apotheken und vielen Fabriken sättigt man eine abgewogene Menge von Essig mit festem reinem kohlensauren Kali, das man allmälig einträgt, und bestimmt die Menge desselben, welche nöthig ist, die saure Reaction der Säure aufzuheben; man nimmt hier 2 Unzen Essig und erwärmt, und setzt so lange von dem Alkali zu, bis eingetauchtes Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird. Man giebt dann gewöhnlich an, wie viel Gran kohlensaures Kali nöthig seien, um 1 Unze (480 Gran) Essig zu sättigen; 1 Unze Essig soll gewöhnlich etwa 30 Gran kohlensaures Kali zur Sättigung erfordern, der Doppelessig oder Essigsprit soll 50 bis 60 Gran, der sogenannte Tripelessig zuweilen selbst 80 Gran zur Sättigung erfordern. (Diese Angaben beziehen sich unstreitig auf das gewöhnliche wasserhaltende Carbonat des Kali, s. unten). Diese Bestimmungsart ist ungenau schon deswegen, weil die freie Kohlensäure den Punkt der Sättigung weniger genau erkennen lässt, besonders aber weil das kohlensaure Kali nie rein ist, es enthält immer geringe Mengen Chlorkalium und andere Salze, hauptsächlich aber Wasser; das gewöhnliche staubig trockene Kalisalz, wie man es in den Apotheken vorräthig hat, enthält doch noch etwa 10 bis 15 Proc. Wasser, zuweilen enthält es selbst gegen 20 Proc. Wasser, ohne eigentlich feucht zu erscheinen. Die Bestimmung der Essigsäure mit einem so hygroskopischen Körper wie kohlensaures Kali ist daher immer unsicher. Zweckmässiger ist daher jedenfalls die Sättigung mit reinem kohlensauren Natron (durch Erhitzen von reinem doppelt-kohlensauren Natron erhalten); 1 Unze Essig braucht davon etwa 20 Gran, der Doppelessig 35 bis 40 Gran, Tripelessig vielleicht 50 bis 55 Gran; man kann rechnen, dass 2 Gran wasserfreies kohlensaures Natron fast genau 3 Gran gewöhnlichem gereinigten und staubigtrockenem kohlensauren Kali (mit etwa 12 Proc. Wasser) entsprechen. Um aus den auf 1 Unze (480 Gran) Essig verbrauchten Granen kohlensaurem Natron den Procentgehalt [1]) an Essigsäurehydrat zu berechnen, hat man die Grane zu multipliciren mit $\left(\frac{100}{480} \times \frac{60}{53} = \frac{6000}{25400} \text{ oder}\right) \frac{25}{106}$; 20 Gran kohlensaures Natron entsprechen daher $\frac{500}{106} = 4{,}7$ Proc. Essigsäurehydrat. Hat man reines *wasserfreies* kohlensaures Kali, so wären die Anzahl Grane mit

[1]) 1 Aeq. Essigsäurehydrat = 60; 1 Aeq. kohlensaures Natron = 53; 1 Aeq. kohlensaures Kali = 69.

$\left(\frac{100}{480} \times \frac{60}{69} = \frac{6000}{3312} = \right) \frac{25}{138}$ zu multipliciren; 30 Gran reines kohlensaures Kali wären daher = 5,4 Proc. Essigsäurehydrat; oder bei der Anwendung von 1 Unze Essig entsprechen daher je 4,24 Gran trockenes kohlensaures Natron oder 5,52 Gran wasserfreies kohlensaures Kali je 1 Proc. Essigsäurehydrat. Man hat daher nur die verbrauchte Anzahl Grane der Salze durch diese letzteren Zahlen zu dividiren; also für die obigen Beispiele wäre der Procentgehalt der ersteren Essigsäure $\frac{20}{4,24}$ = 4,7 Proc.; für das zweite Beispiel $\frac{30}{5,52}$ = 5,4 Proc. Essigsäure.

Oft mag es bequem sein, krystallisirtes kohlensaures Natron zu nehmen, man muss dann durchsichtiges nicht verwittertes Salz aussuchen; statt 53 Gran trockenen Salzes werden 143 Gran krystallisirten Salzes gebraucht; hat man daher auf 1 Unze Essig 54 Gran krystallisirtes kohlensaures Natron, so entspricht das 22,4 Gran oder 4,7 Proc. Essigsäure. Die Anzahl der verbrauchten Grane krystallisirtes kohlensaures Natron ist, um den Procentgehalt des Essigs zu erhalten, daher mit $\frac{25}{286}$ zu multipliciren, oder je 11,3 Gran Natron entsprechen 1 Proc. Essigsäure.

Man wendet das Salz oft in fester Form an und trägt es so nach und nach ein; zweckmässiger ist, eine titrirte Lösung desselben zu nehmen und diese aus einer Bürette langsam zu dem Essig fliessen zu lassen (s. Bd. I, S. 900 u. 904).

Statt des kohlensauren Kalis oder Natrons hat man vorgeschlagen, von reinem Kalkspath oder Marmor ein grösseres Stück zu nehmen, dieses in dem Essig liegen zu lassen, bis die Sättigung vollendet ist, was aber bei grösseren Stücken in der Kälte oft einige Tage dauert, dann das Stück Kalkspath oder Marmor abzuwaschen, zu trocknen, und den Gewichtsverlust zu bestimmen; 50 Thle. kohlensaurer Kalk entsprechen 60 Thln. Essigsäurehydrat, vorausgesetzt, dass das Kalksalz keine Magnesia enthielt. Diese Methode ist nie allgemeiner in Gebrauch gekommen.

Genauer ist die Methode, die beim Einwirken von Essig auf überschüssiges doppelt-kohlensaures Natron entweichende Kohlensäure durch den Gewichtsverlust zu bestimmen und danach die Essigsäure zu berechnen. 44 Gran Kohlensäure entsprechen, wenn man reines doppeltkohlensaures Natron hat, genau 60 Grm. Essigsäurehydrat; man benutzt hierzu den Will-Fresenius'schen Apparat und verfährt hierbei in der unter Acidimetrie (Bd. I, S. 139) beschriebenen Weise.

Man kann nun dem Kohlensäureapparate verschiedene andere Formen geben, wie sie neuerdings in Gebrauch gekommen sind; in den Essigfabriken wird der gewöhnliche Apparat (s. Bd. I, S. 139 Fig. 25) zweckmässig sein, weil der Nachtheil der grösseren Gewichte gerade unter diesen Umständen weniger in Betracht kommt.

Da beim Titriren der Säure mit kohlensaurem Alkali die entweichende Kohlensäure den Sättigungspunkt weniger deutlich, wenigstens dem Ungeübten, erkennen lässt, so hat man statt der kohlensauren Salze zweckmässiger die kaustischen Alkalien zur Bestimmung von Essig verwendet. Man kann sich hier in der früher (Bd. I, S. 143) be-

schriebenen Weise der titrirten Lösungen von kaustischen Alkalien bedienen.

Ein sehr bequemes Verfahren der Acetometrie ist von Otto angegeben; es beruht darauf, 10 Grm. Essig in einem graduirten Glasrohre mit reinem Ammoniak zu sättigen, wobei die Sättigung sich an der dem Essig beigemengten Färbung von Lackmustinctur erkennen lässt, während die Menge des verbrauchten Ammoniaks an dem eingetheilten Glasrohr gemessen wird, und die Grade so berechnet sind, dass das in einem Grade enthaltene Ammoniak (2,070 Grm. flüssiges oder 0,028338 trockenes Ammoniak) genau 0,100 Grm. Essigsäurehydrat sättigt; die Grade geben also (da $\frac{10}{100}$ Grm. = 0,100 Grm. ist) die Procente an Essigsäurehydrat an. Das Verfahren ist unter Acidimetrie (Bd. I, S. 140) beschrieben. Die Probeflüssigkeit ist Ammoniak von 0,995 specif. Gewicht bei 16,25° C., welches 1,369 Proc. Ammoniak (NH_3) enthält. Die Stärke des Ammoniaks lässt sich statt mittelst des specifischen Gewichts auch durch Titriren mit einem Essig von genau bekannter Stärke oder mit titrirter Schwefelsäure oder Oxalsäure leicht bestimmen.

Hat man mittelst dieses Acetometers sehr starken Essig zu untersuchen, z. B. solchen der 20 Proc. Säure enthält, so verdünnt man denselben zuerst mit dem gleichen Gewicht Wasser; hat man concentrirten Essig mit etwa 30 bis 40 Proc. Säure, so verdünnt man mit 3 Gewichtstheilen Wasser; man hat die erhaltenen Grade dann mit 2, resp. mit 4 zu multipliciren. Ist umgekehrt der Essig sehr schwach, von vielleicht 2 bis 3 Proc., so verdünnt man die Probeflüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser und dividirt dann die verbrauchten Grade durch 2, um die Procente an Essigsäure zu erhalten.

Da die Ammoniakflüssigkeit beim Aufbewahren, wenn die Flaschen schlecht verschlossen sind oder viel geöffnet werden, allerdings mit der Zeit etwas Ammoniak verliert, so hat man vielfach vorgeschlagen, statt der Ammoniakflüssigkeit eine andere alkalische Lösung zum Titriren zu verwenden; man kann hier begreiflich eben so vortheilhaft Aetznatronlauge anwenden, die dann, um im Acetometer die Procente an Essigsäurehydrat anzugeben, so verdünnt wird, dass in dem einem Grad entsprechenden Volumen 0,0667 Grm. Natronhydrat enthalten sind. Natürlich muss diese Lauge sorgfältig gegen Zutritt von Kohlensäure (s. Bd. I, S. 144) aufbewahrt werden, um den Umschlag der Lackmusfarbe sicherer zu erkennen.

Man kann auch mit der freien Aetznatronlauge, welche 40 Gran Natronhydrat (Normallösung) in 1 Liter enthält, den Essig titriren (s. Bd. I, S. 145); man nimmt dann 60 Grm. Essigsäurehydrat und dividirt die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge mit 10, um den Procentgehalt an Essigsäurehydrat zu erfahren.

Williams[1]) nimmt zum Titriren eine Lösung von Kalk in Zuckerlösung, Fleck[2]) will Kalkwasser nehmen; diese Flüssigkeiten besitzen keine wesentlichen Vorzüge. Eine Ungenauigkeit liegt allerdings in der Anwendung von Alkalien, Kali, Natron oder Ammoniak, insofern die neutralen essigsauren Alkalien, $RO . C_4H_3O_3$, nicht neutral, sondern schwach alkalisch reagiren[3]); wenn also die Base dem Essig nur bis

[1]) Pharm. Journ. Transact. T. XIII, p. 594. — [2]) Polyt. Centralbl. 1855, S. 1023. — [3]) Chem. Gaz. 1856, p. 30; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 441.

zur neutralen Reaction zugesetzt wird, so ist allerdings noch nicht alle Säure gebunden; Otto[1]) hat durch Versuche gezeigt, dass dieser Fehler aber so gering ist, dass er z. B. bei 10procentigem Essig weniger als 0,1 Proc. beträgt; er wird noch kleiner, weil man die Base in der That immer bis zur schwach alkalischen Reaction zusetzt.

Müller[2]) hat vorgeschlagen, weil bei gefärbtem Essig sich die Umänderung der Lackmusfarbe nicht wohl erkennen lässt, den Essig in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork mit einigen Tropfen Salmiaklösung zu versetzen; durch die eine Oeffnung des Korkes geht ein Trichterrohr, durch welches man langsam titrirte Aetznatronlauge in die erwärmte Flüssigkeit fliessen lässt; in der zweiten Korköffnung ist ein Glasrohr angebracht, welches Curcumapapier enthält, um durch das Entweichen von Ammoniak den Sättigungspunkt des Essigs zu erfahren.

Die meisten dieser Vorschläge sind nicht als Verbesserungen der acetometrischen Methode mit Ammoniak oder Natronlauge zu bezeichnen; dort, wo das Acetometer am häufigsten in Anwendung kommt, in den Essigfabriken, handelt es sich nicht um eine absolut genaue Bestimmung, denn sonst wäre z. B. bei Weinessig auch darauf Rücksicht zu nehmen, dass etwas freie Weinsäure oder Weinstein vorhanden ist; es ist hier wichtig, dass solche Bestimmung rasch und oft von einem in chemischen Experimenten wenig geübten Arbeiter leicht ausgeführt werden können; diesen Bedingungen entspricht das Acetometer, wie es Otto beschrieben hat, besser als eine der sonst angegebenen Verfahrungsweisen.

Der Essig wird vielfach als Zusatz bei der Bereitung unserer Nahrungsmittel verwendet; die Essigsäure wirkt nämlich lösend auf Albumin und ähnliche Stickstoffverbindungen, der Essig soll daher die Verdaulichkeit dieser Stoffe befördern; zu Speisen ist der Weinessig wegen seines angenehmen Geschmacks der gesuchteste; man kann Branntweinessig durch Zusatz von Weinstein, etwas Essigäther und Aehnlichem, so wie auch durch Kräuteressig (s. unter Essig, aromatischer) einen angenehmeren Geruch und Geschmack geben. Der Essig wird wegen seiner antiseptischen Eigenschaften vielfach zum Conserviren von animalischen (Fleisch) wie vegetabilischen Stoffen (Früchte, Gurken u. s. w.) verwendet. Hier ist der Spiritusessig als der reinere besonders geeignet, man nimmt auch wohl gereinigten Holzessig, da er frei von fäulnissfähigen Substanzen ist, und eher selbst noch eine geringe Menge brenzlicher Oele enthält, die auch fäulnisswidrig wirken. Bieressig ist für solche Zwecke, weil darin viele leicht faulende Stoffe enthalten sind, am wenigsten geeignet. Bei der Darstellung von chemischen Präparaten (Essigäther, essigsaure Salze u. s. w.) wird hauptsächlich der Spiritusessig, noch mehr die aus Holzessig dargestellte Essigsäure verwendet. *Fe.*

Essig, aromatischer. So bezeichnet man ganz verschiedene Präparate; manche derselben werden namentlich zu pharmaceutischen Zwecken verwendet; dann muss man auch den mit aromatischen Substanzen behufs der Verwendung zu Speisen versetzten Kräuteressig hierher zählen. Wir wollen hier verschiedene solche

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 69; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 450. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 49.

Präparate aufführen, 1) die für pharmaceutische Zwecke als *Acetum aromaticum*, 2) die zu Speisen bestimmten als „Kräuteressig".

Acetum aromaticum. Solche aus Essigsäure mit Zusatz von ätherischem Oele dargestellten Präparate werden vielfach als belebendes Riechmittel bei Ohnmachten z. B. benutzt. Ein solches Präparat erhält man z. B. aus 6 Loth Essigsäure, 3/4 Loth Nelkenöl, 1/2 Loth Lavendelöl und ebenso viel Citronöl, 1/4 Loth Bergamottöl, 1/4 Loth Thymianöl und 30 Tropfen Zimmtöl. Oder 2 Thle. Zimmtöl, 3 Thle. Thymianöl, 4 Thle. Bergamottöl, 9 Thle. Citronöl, 9 Thle. Lavendelöl, 18 Thle. Nelkenöl, 72 Thle. Essigäther und 144 Thle. Essigsäure. Oder man versetzt gleiche Theile Essigsäure und Essigäther mit sehr wenig Nelkenöl (Mohr).

Früher wandte man hierzu vorzugsweise die durch trockene Destillation von essigsaurem Kupfer (s. d. Art. unter essigsaure Salze S. 928) erhaltene, Aceton enthaltende Essigsäure mit ätherischen Oelen versetzt an.

Verdünnter aromatischer Essig wird vielfach als Waschmittel, zum Einreiben, überhaupt äusserlich gebraucht, und auch zum Besprengen der Krankenzimmer, zum Räuchern. Hierher gehört namentlich der sogenannte Räuber- oder Pestessig (*Vinaigre des quatre voleurs*), durch dessen Anwendung sich einst zur Zeit der Pest in Marseille 4 Männer vor Ansteckung geschützt und dies benutzt haben sollen Pestkranke zu berauben. Auch zur Zeit der Cholera spielte früher dieser Pestessig eine grosse Rolle. Man hat sehr verschiedene Vorschriften; folgende sind Beispiele. Auf 512 Thle. guten Essig kommen 12 Thle. Wermuth, 8 Thle. Lavendelblüthen, 4 Thle. Krausemünze, Rosmarin, Raute und Salbei von jedem 6 Thle., von Kalmuswurzel, Zimmt, Nelken, Muskatnuss, Knoblauch je 1 Thl.; man digerirt das Ganze einige Zeit in der Wärme, presst dann aus und setzt 2 Thle. Camphor in 8 Thln. concentrirtem Essig gelöst hinzu. Man kann auch von den Kräutern etwas weniger als angegeben nehmen. Weniger zusammengesetzt ist folgende Vorschrift: Pfeffermünz, Rosmarin und Salbei je 4 Thle., Nelken, Zittwerwurzel und Angelikawurzel je 1 Thl., Essig 144 Thle.

Ein wohlriechender Essig zum Räuchern wird erhalten durch Lösen von Nelkenöl, Cassiaöl und Moschustinctur je 1 Thl., Perubalsam 2 Thle. und Bergamottöl 3 Thle. in 100 Thln. Alkohol; man setzt dann so viel starken Essig (*Acetum concentratum* von 30 bis 40 Proc.) hinzu, dass noch keine Ausscheidung von Oel erfolgt.

Wohlriechenden Essig kann man leicht darstellen, wenn man wohlriechende ätherische Oele, wie Rosenöl, Bergamottöl, Citronöl, Nelkenöl, Orangeblüthenöl und ähnliche, in Alkohol löst, und dann reinen destillirten Essig zusetzt, so dass die Lösung noch klar bleibt.

Früher ward Rosenessig wohl durch Destillation von Rosenblättern mit Essig dargestellt.

Kräuteressige. Zu Speisen würzt man den Essig oft durch Digeriren mit Estragonkraut (von *Artemisia Dracunculus*), Basilikumkraut, Lorbeerblätter, Kraut und Wurzel von Sellerie, Petersilie, Feldkümmel, Origanum, Pfeffer, Piment, schwarzen Senf, auch noch Thymian und Majoran oder Boretsch (*Borago officinalis*). Diese Substanzen werden gestossen und dann einige Tage mit starkem Essig digerirt. Oder man digerirt 4 bis 5 Pfund Weinessig mit 12 Loth Erstragonkraut,

Lorbeerblätter und Basilicumkraut je 4 Loth, Schalotten (von *Allium Ascalonicum*) 2 Loth; oder man nimmt zu 5 Pfund Essig 12 Loth Erstragonkraut, Lorbeerblätter, Sardellen (oder Anchovis) Kappern je 6 Loth, Schalotten (oder Rockambollen von *Allium Scorodoprasum*) je 4 Loth.

Senfessig wird durch Digeriren von 3 bis 5 Loth gepulvertem schwarzen Senf mit 1 Pfund Weinessig erhalten. *Fe.*

Essig, concentrirter, *Acetum concentratum.* Eine reine wässerige Essigsäure von einem Gehalt von 30 bis über 50 Proc. Essigsäurehydrat, welche im Handel auch unter dem Namen „Essigsäure“ vorkommt, während das Essigsäurehydrat zum Unterschied dann als „Eisessig“ bezeichnet wird.

Man kann den concentrirten Essig aus verdünntem Essig auf verschiedene Weise darstellen, z. B. indem man denselben gefrieren lässt, wo Wasser sich abscheidet und die Mutterlauge concentrirtere Säure ist. Oder man erhitzt den verdünnten Essig längere Zeit auf 100° bis 105° C., wo vorzugsweise Wasser destillirt. Auch durch Destilliren von Essig mit etwa $1/3$ Kochsalz erhält man concentrirteren Essig als Destillat. Am zweckmässigsten stellt man den concentrirten Essig in gleicher Weise dar wie das Essigsäurehydrat, durch Destillation eines essigsauren Salzes mit Schwefelsäure oder saurem schwefelsauren Natron, nur braucht man hier nicht wasserfreies Salz, und setzt der Säure selbst wohl noch Wasser hinzu. Oder man wendet das krystallisirte essigsaure Natron an, welches rein im Handel vorkommt. Nach Mohr destillirt man 100 Thle. krystallisirtes essigsaures Natron mit 42 Thln. Schwefelsäurehydrat und 33 bis 34 Thln. Wasser (oder 36 Thle. Salz, 15 Thle. Säure und 12 Thle. Wasser); man destillirt etwa 90 bis 100 Thle. ab, das später Kommende ist meistens nur schwach sauer. Um aus krystallisirtem Bleizucker Essigsäure darzustellen, destillirt man 100 Thle. krystallisirtes Salz mit 30 Thln. Schwefelsäurehydrat und 12 bis 13 Thln. Wasser zur Trockne.

Um aus gewöhnlichem Essig, namentlich Branntweinessig (Essigsprit eignet sich natürlich am besten) concentrirten Essig darzustellen, neutralisirt man die Säure mit kohlensaurem Natron oder mit Schwefelnatrium, dampft die Salzlösung bis zur Trockne oder bis zu einer gewissen Concentration ab, und destillirt dann wie angegeben mit Schwefelsäure. Bei der Darstellung im grösseren Maassstabe wendet man statt Natroncarbonat Kalk an, man lässt die Salzlösung sich absetzen oder filtrirt, und stellt durch Abdampfen trockenen essigsauren Kalk dar. Beim Destilliren dieses Salzes (wie auch des Bleisalzes) mit Schwefelsäure bis zur Trockne findet wegen der Abscheidung des ungelösten Sulfats leicht eine Zersetzung eines Theils des Acetats statt, so dass sich dem Destillat Aceton und brenzliche Producte beimengen. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, versetzt man 100 Thle. trockenen essigsauren Kalk mit 110 bis 120 Thln. Salzsäure von 1,16 specif. Gewicht (d. i. etwas weniger als zur vollständigen Zersetzung nöthig ist, weil sonst zu viel Salzsäure mit übergehen und das Destillat verunreinigen würde), und destillirt; die wässerige Essigsäure geht hier leicht bei 110° bis 120° C. über; man erhält etwas mehr Essigsäure (von 1,06 specif. Gewicht und nahe 50 Proc. Essigsäurehydratgehalt) als man Salzsäure nahm. Das Destillat ist frei von brenzlichen Theilen, enthält aber etwas Salzsäure, destillirt man sie über ein wenig essig-

saurem Natron, so wird reiner concentrirter Essig erhalten. Beim Destilliren der essigsauren Salze mit Schwefelsäure enthält das Destillat, wenn das schwefelsaure Salz unlöslich ist, wie Blei- und Kalksalz, oder wenn bis zur Trockne destillirt wird, brenzliche Theile und schweflige Säure; um diese zu entfernen, schüttelt man gewöhnlich mit etwas Braunstein und Holzkohle, lässt damit digeriren, giesst von dem Niederschlag ab und rectificirt. Statt in dieser Weise kann man den Essig auch sehr zweckmässig durch Zusatz von 2 oder 3 Proc. saurem chromsauren Kali, Digeriren und Destilliren reinigen.

In ähnlicher Weise kann man sogar aus rohem oder sehr unreinem Holzessig reinen concentrirten Essig darstellen. Man sättigt den Holzessig mit Kalk, lässt absetzen oder filtrirt, und dampft etwa auf die Hälfte ein; man versetzt nun die Flüssigkeit mit so viel Salzsäure, bis eine erkaltete Probe eben sauer reagirt, es scheiden sich dadurch Harz, Phenylsäure und dergleichen ab; das Filtrat wird dann zur Trockne verdampft und hinreichend erhitzt, um alles Flüchtige zu verjagen. 100 Thle. der trockenen Salzmasse werden nun mit etwa 90 bis 95 Thln. Salzsäure[1]) und 25 Thln. Wasser versetzt; hat sich Harz abgeschieden, so nimmt man dieses ab ehe man destillirt. Das Destillat enthält brenzliche Theile und Salzsäure, es wird mit etwa 2 bis 3 Proc. rothem chromsauren Kali versetzt und damit destillirt (Völckel[2]).

Aus unreinem essigsauren Kalk (Rothsalz) kann nach hinreichendem Erhitzen und Destilliren mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auch empyreumafreie klare farblose Essigsäure erhalten werden; nur muss die Masse bei der Destillation zuweilen umgerührt werden, damit sie nicht an einzelnen Stellen zu trocken und heiss wird (Reichenbach[3]). Das Destillat wird durch Behandeln mit Braunstein, besser wohl mit saurem chromsauren Kali von schwefliger Säure befreit.

Die Destillation des concentrirten Essigs wird im Kleinen in Glasretorten mit gläsernem Kühlapparat, im Grossen in kupfernen Blasen mit Helm und Kühlapparat von Silber, Zinn oder Glas vorgenommen. Nach Völckel kann man auch Helm oder Kühlröhren von Blei nehmen, nur muss dann das Ende des Kühlrohres hydraulisch gegen den Zutritt der Luft abgesperrt sein; nach ihm ist nur der erste und letzte Theil des Destillats etwas bleihaltig, und muss daher besonders aufgefangen werden.

Der concentrirte Essig ist eine klare farblose Flüssigkeit von reinem sauren Geruch, und verdünnt rein sauer schmeckend; von 1,05 bis 1,062 specif. Gewicht, zuweilen auch etwas schwächer; sie enthält etwa 40 bis 50 Proc. Essigsäurehydrat.

Der im Handel vorkommende concentrirte Essig ist fast ausnahmslos aus rohem Holzessig dargestellt, häufig in der angegebenen Weise.

Der concentrirte Essig muss die angegebenen Eigenschaften haben, er muss frei von Blei, Kupfer und anderen Metallen sein (durch Schwefelwasserstoff zu entdecken), er darf weder schweflige Säure noch Schwefelsäure oder Salzsäure enthalten (durch essigsaures Blei oder Chlorbarium in neutraler oder saurer Lösung wie durch Silberlösung darf

---

[1]) Wenn das Salz sehr rein ist nimmt man mehr, wenn es sehr unrein ist noch weniger Säure als angegeben. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 49 u. S. 60; Bd. LXXXVI, S. 66. — [3]) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. Jahrgang III, Nro. 2, S. 36; Jahresber. 1852, S. 809.

kein Niederschlag hervorgebracht werden); er darf nicht brenzliche Theile enthalten (deren Anwesenheit nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Erwärmen durch den Geruch bemerkt wird); im Wasserbade abgedampft, darf kein Rückstand bleiben. Die Stärke des concentrirten Essigs wird am sichersten durch die Menge der zu sättigenden Base bestimmt in der unter Essig (s. S. 870) ausführlich beschriebenen Weise.

Der concentrirte Essig wird wohl zur Darstellung reiner essigsaurer Salze verwendet, wie auch in manchen technischen Gewerben, namentlich in der Färberei und Kattundruckerei. Der ganz reine concentrirte Essig kann auch durch Verdünnen als destillirter Essig benutzt und so namentlich auch zum Conserviren von Lebensmitteln, zum Einmachen, als Zusatz zu Speisen gebraucht werden; es fehlt ihm hierzu allerdings der angenehme Geschmack des Weinessigs, man kann daher, um ihn wohlschmeckender zu machen, etwas Essigäther oder Wein, Kräuter (s. S. 874) und dergl. zusetzen. *Fe.*

Essig, destillirter, *Acetum destillatum.* Der destillirte Essig ward für verschiedene, besonders für pharmaceutische Zwecke früher ausschliesslich durch Destillation des gewöhnlichen rohen Wein- oder Malzessigs erhalten; dieser wird in Glasretorten oder aus kupfernen Blasen mit Helm und Kühlrohr von Glas und Zinn destillirt; zuerst gehen die flüchtigeren Bestandtheile, Aldehyd, Alkohol, Essigäther und etwas Wasser über, später kommt wässerige Essigsäure; in der Blase bleibt eine extractartige meist saure Masse (*Sapa aceti*), die wenn zu weit destillirt wird, brenzliche Producte giebt. Der destillirte Essig enthält also nur flüchtige Bestandtheile des Essigs, wenn das bei der Destillation zuerst Uebergehende abgesondert wird hauptsächlich nur Essigsäure und Wasser. Statt in dieser Weise durch Destillation aus gewöhnlichem Essig stellt man jetzt das als *Acetum purum* oder *Acetum destillatum* gebräuchliche Präparat durch Mischen von concentrirtem Essig (*Acetum concentratum*, Essigsäure des Handels s. S. 875) mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen dar, nach der Preussischen Pharmakopoe z. B. so, dass 1 Unze 30 Gran kohlensaures Kali sättigt (entsprechend etwa 5 Proc. Essigsäurehydrat s. S. 871), nach der Württembergischen Pharmakopoe soll 1 Unze 17,5 Grm. kohlensaures Natron sättigen (entsprechend 4,1 Proc. Essigsäurehydrat).

Der destillirte Essig muss klar und farblos sein, darf keinen brenzlichen und unangenehmen Geruch haben, muss die angegebene Stärke haben, frei von Mineralsäuren sein, er darf im Wasserbad abgedampft keinen Rückstand hinterlassen. *Fe.*

Essigaale s. unter Essig S. 866.

Essigäther, brenzlicher, ist unreines Aceton.

Essigaldehyd, Acetylaldehyd, ist der gewöhnliche Aldehyd.

Essigbilder, Essigbildner s. unter Essig, Schnellessigfabrikation S. 859.

Essige, medicinische, wurden mit Essig bereitete Auszüge von Pflanzenstoffen, *Aceta medicata*, genannt, welche Arznei-

form jetzt selten noch gebräuchlich ist, wie bei *Acetum squillae*, *Acetum rubi idaei*.

Essige Säure, syn. acetylige Säure, s. unter Acetylsäure, Bd. I, S. 122.

Essigfabrikation s. unter Essig.

Essiggährung s. unter Essig.

Essiggeist, syn. Aceton.

Essiggeistäther, syn. Mesityloxyd.

Essiggeist, brenzlicher, ist unreines Aceton.

Essiglämpchen nannte Döbereiner[1]) eine Vorrichtung, Essigsäure darzustellen mit Hülfe von Platinmohr, indem er diesen durch einen Docht, der in absolutem Alkohol tauchte, damit fortwährend angefeuchtet hielt; die ganze Vorrichtung steht unter einer Glocke, wo sich die Essigsäuredämpfe verdichten.

Essigmutter. Wie früher (s. S. 858) erwähnt, scheidet sich im Essig häufig eine zusammenhängende voluminöse gallertartige oder schleimige mehr oder weniger feste Substanz ab, der man den Namen Essigmutter gegeben hat, wohl weil man bemerkt hatte, dass der Zusatz dieser Substanz sehr geeignet ist, den Alkohol weiniger Flüssigkeiten zur Oxydation an der Luft zu bestimmen, d. i. in Essigsäure umzuwandeln. Man betrachtet die Masse der Essigmutter als aus einer Schimmelpflanze bestehend, der man den Namen *Mycoderma aceti* Pers. oder *Ulvina aceti* (*Hygrocrocis* Ag.) gegeben hat, die wahrscheinlich identisch ist mit dem im Bier entstehenden *M. cerevisiae* Pers., und nach der gewöhnlichen Annahme auch identisch mit dem Schimmel des Weins, dem *M. vini* Pers. (vergl. unten Pasteur's neueste Angaben). Die Essigmutter entsteht nie in sehr starkem oder reinem Essig oder Alkohol; sie bildet sich immer bei dem Sauerwerden schwacher alkoholischer Flüssigkeiten bei Gegenwart stickstoffhaltender Körper; sie entsteht namentlich auch in schwachem Essig selbst, besonders wenn dieser zum Aufbewahren von Früchten und anderen Substanzen gedient hat und daher leicht zersetzbare Stickstoffsubstanzen enthält. Bei der Bildung der Essigmutter wird die Flüssigkeit zuerst trübe, wonach sich bald ein dünnes Häutchen abscheidet, das nach und nach dicker und zu einer gallertartigen voluminösen schlüpfrigen Masse wird. Unter dem Mikroskop zeigt sich die Essigmutter als aus kleinen an einander gereihten Kügelchen bestehend, die anfangs kleiner als Hefekügelchen, nach und nach körnige Formen annehmen und sich zu Bändern und Streifen gruppiren. Die frische Essigmutter ist eine gallertartige durchsichtige Masse, oder eine dicke lederartige elastische Haut, die den Essig schwammartig eingesaugt enthält, weshalb sie namentlich auch als Essigferment wirkt. Beim Abpressen und Trocknen zwischen Papier schwindet die Essigmutter ausserordentlich stark und bildet so ein papierdünnes farbloses Häutchen, das durch Abwaschen und Auspressen frei von Essigsäure er-

[1]) Schweigg. Journ. Bd. XLVII, S. 120; Kastner's Arch. Bd. IX, S. 342.

halten wird. Die Haut ist sehr wasserreich, sie enthält 5,1 Proc. organische Substanz, 94,6 Proc. Wasser und 0,3 Proc. Salze (Alkalisalze neben wenig phosphorsaurem Kalk) (Thomson[1]). Diese Essigmutter war aus einer Lösung von 3 Kilogrm. Zucker in 5 Liter Wasser nach Zusatz von etwas Hefe und Brodkrume an der Luft entstanden, wobei zugleich die Zuckerlösung zu Essig geworden war. Mulder[2]) untersuchte solche Schimmelhaut, welche sich in Weinessig gebildet hatte, in dem grosse und kleine Gurken und Johannisbeeren aufbewahrt waren; die Haut fing schon am fünften Tage an sich zu bilden, nach dem Entfernen derselben bildeten sich stets neue Schimmelpflanzen, wobei mehr und mehr Essigsäure consumirt wurde. Die in den drei genannten Flüssigkeiten entstandenen Häute hatten nach dem Abpressen und Auswaschen die gleiche Zusammensetzung, sie enthielten 46,7 bis 46,9 Thle. Kohlenstoff auf 6,5 Thle. Wasserstoff, 3,9 Thle. Stickstoff und 42,7 Thle. Sauerstoff; diese Essighaut hinterlässt beim Verbrennen an der Luft keine Asche. Diese Essigmutter ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, sie wird durch trockene Destillation unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt; Schwefelsäure zersetzt sie in der Kälte nicht, verkohlt sie aber beim Erhitzen, Salpetersäure färbt sie gelb; concentrirte Essigsäure so wie Kalilauge ziehen einen stickstoffhaltenden Körper (sogenannten Proteïnkörper) aus, unter Zurücklassung von einem unlöslichen Kohlenhydrat. Demnach hält Mulder diese Haut für eine Verbindung von Proteïn mit Cellulose; er nimmt daher an, dass die Schimmelpflanze durch Verbindung von Eiweisssubstanz mit den Elementen der Essigsäure sich bilde. Es ist jedoch noch nicht erwiesen, ob die Essigmutter, welche unter anderen Umständen entsteht, identisch mit der von Mulder untersuchten lederartigen Haut ist. Sieht man dann, woran nicht wohl zu zweifeln ist, und was auch die neueren Untersuchungen von Pasteur bestätigen, die eigentliche Essigmutter für eine Pilzpflanze an, so muss auch wohl der Keim derselben von aussen kommen. Die Essigmutter hat das Vermögen, nicht zu concentrirte alkoholische Flüssigkeiten bei Zutritt von Luft in Essig zu verwandeln; nach Thomson verwandelt sie auch Zuckerlösung bei Luftzutritt in Essigsäure, besonders wenn sie selbst gleichzeitig mit der Flüssigkeit und mit Luft in Berührung kommt; bei Abschluss der Luft bewirkt sie dagegen das Zerfallen von Zucker in Alkohol und Kohlensäure. Nach Berzelius soll die Essigmutter nur weil sie Essig enthält als Essigferment wirken, nicht aber, wenn sie ganz ausgewaschen ist. Nach Pasteur[3]), der hierüber in der neuesten Zeit sehr ausführliche Untersuchungen angestellt hat, zeigt *M. vini* und *M. aceti* hier verschiedenes Verhalten. Wird *M. vini* (*fleur de vin*) oder *M. cerevisiae* mit schwachen alkoholischen Lösungen, die etwas Proteïnstoffe und Phosphate enthalten, bei Luftzutritt zusammengebracht, so verschwindet der Weingeist, aber es bildet sich nicht Essigsäure, sondern durch weitergehende Oxydation nur Kohlensäure und Wasser. Setzt man dem Branntwein zuerst Essig hinzu, so wird selbst auch dieser zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Die Zellenpflanze entwickelt sich hierbei lebhaft fort. Bringt man *M. vini* in reinen wässerigen Weingeist, der keine fremde Substanzen enthält, so bildet

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 89. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 207. — [3]) Compt. rend. T. LIV, p. 265.

sich zuerst wohl etwas Essigsäure, aber die Pflanze selbst wird hier schnell zerstört, und dann hört alle Wirkung auf.

Mycoderma aceti verhält sich verschieden von der vorigen Pflanze. Wird es mit einer weinigen Flüssigkeit bei Gegenwart von Luft zusammengebracht, so bewirkt es die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure, wobei sich vorübergehend auch etwas Aldehyd bildet. Es bewirkt die Essigbildung aber nur, wenn es auf der Oberfläche der Essigmischung sich befindet und also gleichzeitig mit Luft in Berührung ist; nicht aber, wenn es ganz untergetaucht ist. Ist aller Weingeist oxydirt und in Essigsäure verwandelt, so wird jetzt unter denselben Umständen, unter denen sich der Alkohol in Essigsäure verwandelte, diese letztere zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, welche Erscheinung schon Berzelius bemerkt hatte, der aber annahm, dass die Schimmelpflanze die Essigsäure consumire, während, nach Pasteur's Beobachtungen, die Pflanze nur die Oxydation der Säure durch den Sauerstoff der Luft vermittelt, wenn kein Alkohol mehr zu oxydiren ist. Uebrigens können diese Schimmelpflanzen auch ohne die Gegenwart von Alkohol oder Essigsäure normal vegetiren, und sie haben die Fähigkeit, auch die Oxydation anderer organischer Stoffe an der Luft zu vermitteln, so von Zucker, organischen Säuren, Basen u. s. w. Pasteur nimmt an, dass diese niedrigen Pflanzen, deren Keime so allgemein und reichlich in der Atmosphäre verbreitet sind, durch die Fähigkeit, den Sauerstoff der Atmosphäre auf andere Körper zu übertragen, wesentlich als Beförderer der Verwesung von Thier- und Pflanzenstoffen dienen, und daher als die eigentlichen Zerstörer von Thier- und Pflanzensubstanzen zu betrachten seien, und dass sie durch die Uebertragung auf solche Stoffe wesentlich dazu beitragen die abgestorbenen Pflanzen und Thiere in Nahrungsstoffe für neue Generationen zu verwandeln. *Fe.*

Essignaphta, syn. Essigsaures Aethyloxyd (s. S. 909).

Essigsäure, Acetoxylsäure, Acetylsäure, Methylcarbonsäure, Methylformylsäure, *Acidum aceticum crystallisatum*, *Acide acetique*, *acetic acid*, *Sel de vinaigre*; nach der Darstellung aus Kupfersalz, früher auch Kupferspiritus, *Spiritus Aeruginis* s. *Veneris*. Eine sehr verbreitete starke organische Säure, das zweite Glied der Fettsäurereihe. Empirische Formel des Hydrats $= C_4H_4O_4 = HO . C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Man kann die Säure als das Hydrat des Trioxyds des Acetyls, C_4H_3, oder, mit grösserer Wahrscheinlichkeit als das Oxydhydrat des Acetoxyls, $C_4H_3O_2$, ansehen (s. Bd. I, S, 87); unzweifelhaft enthält das Radical der Essigsäure Methyl, C_2H_3; demnach ist die Säure Ameisensäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist; richtiger ist die Essigsäure als Kohlensäure anzusehen, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Methyl ersetzt ist: $HO . C . C_2H_3 . O_3$ (vergl. Bd. I, S. 88 und Bd. II, 3, S. 190 und 1. Aufl. Bd. VII, S. 43).

Die Essigsäure ist im unreinen Zustande und verdünnt seit den ältesten Zeiten als Essig (s. d. Art.) bekannt. Die Alchemisten stellten eine unreine ziemlich concentrirte Essigsäure durch trockene Destillation des neutralen essigsauren Kupferoxyds dar, den „Kupferspiritus“, Stahl und später Westendorf lehrten die Darstellung einer concen-

trirten Essigsäure durch Destillation von essigsaurem Kali oder Natron mit Schwefelsäure. Lowitz stellte 1789 zuerst Essigsäurehydrat dar. Lavoiser hatte zuerst gezeigt, dass der Weingeist durch Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure übergehe. Fourcroy und Vauquelin hatten nachgewiesen, dass die durch trockene Destillation von Holz (brenzliche Holzsäure), Gummi, Zucker (brenzliche Schleimsäure) und ähnliche Stoffe erhaltene Säure identisch sei mit der aus Weingeist dargestellten; Thénard bewies dasselbe für Berthollet's durch Destillation thierischer Substanzen erhaltene zoonische Säure. Berthollet und nach ihm Andere nahmen an, dass die durch Destillation von Grünspan erhaltene Säure mehr Sauerstoff enthalte als die aus Weingeist dargestellte Säure, welche Annahme durch Trommsdorff und Darracq aber als unrichtig bewiesen ward. Proust glaubte, dass die Säure Stickstoff enthalte; Berzelius gab zuerst die richtige empirische Zusammensetzung derselben an. Kolbe und Wanklyn lehrten die wirkliche Constitution der Säure erkennen.

Wir finden Essigsäure sehr häufig unter verschiedenen Umständen, gewöhnlich als Zersetzungsproduct verschiedenartiger organischer Verbindungen. Nach älteren Angaben von Vauquelin, Hermbstädt u. A. enthält der Saft mancher Pflanzen, namentlich der Bäume (Esche, Buche, Eiche), diese Säure zum Theil frei, zum Theil an Kalk, Kali u. s. w. gebunden; beim Verseifen des fetten Spindelbaumsamenöls (von *Evonymus europaeus*) wird auch Essigsäure erhalten, welche vielleicht als Glycerid (Acetin) im Oel enthalten war (Schweizer[1]). Das über verschiedene Pflanzen destillirte Wasser enthält oft neben anderen flüchtigen Säuren auch Essigsäure, so, wenn es über die Blumen von *Matricaria Chamomilla* L., oder über *Origanum Majorana* (Hantz[2]) destillirt ist, oder über *Anthemis nobilis* L., über die Samen von *Alpinia Cardamonum*, über Kümmelsamen, Fenchel, Wurmsamen (Wunder[3]) und verschiedene andere Pflanzen und Pflanzentheile. Auch das Fuselöl von Korn- oder Maisbranntwein enthält oft Essigsäure (Wetherill[4]). Die Rinde von *Viburnum Opulus* (nach Moro[4]) und die Tamarindenfrüchte (nach Gorup-Besanez[5]) geben bei der Destillation mit Wasser und etwas Schwefelsäure auch Essigsäure.

Die Säure findet sich auch in der Fleischflüssigkeit bei Menschen und einigen Säugethieren (Scheerer[6]), wie im Schweiss der Menschen, (Schottin[7]), und im Brückenauer Mineralwasser (Vogel[8]), (Scheerer[9]); sie mag sich hier im Wasser durch Fäulniss anderer organischer Stoffe gebildet haben, da sie sehr häufig als Zersetzungsproduct verschiedenartiger organischer Stoffe auftritt, theils bei Fäulniss oder Gährung derselben, oder durch Einwirkung einer höheren Temperatur (trockene Destillation), oder durch Einwirkung von dritten Körpern, namentlich von Sauerstoff, freiem wie auch gebundenen, bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur.

Bei Gährung und Fäulniss verschiedenartiger Pflanzen- und Thierstoffe tritt häufig Essigsäure auf; sie findet sich daher in der Loh-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 437; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 444. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 317. — [3]) Ebendas. Bd. LXIV, S. 499. — [4]) Chem. Gaz. 1853, p. 281. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 369. — [6]) Ebend. Bd. LXIX, S. 196. — [7]) Arch. f. phys. Heilk. Bd. XI, S. 73; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 704. — [8]) Berzelius' Jahresb. Bd. VII, S. 209. — [9]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XICX, S. 257.

brühe (Braconnot [1]), sie entsteht bei der Gährung von unreinem weinsauren (Nöllner [2]) oder citronsaurem Kalk (How [3]), besonders wenn diese durch faulenden Käse eingeleitet wird, und in ähnlicher Weise von äpfelsaurem Kalk (s. Aepfelsäure) und von schleimsaurem Kalk (Rigault [4]); nach Stenhouse [5]) entstand bei der Gährung von *Fucus nudosus* und *F. vesiculosus*, besonders bei Zusatz von etwas Kalk 1,0 bis 1,6 Proc. vom Gewicht der frischen Pflanze an Essigsäure; Ebelmen [6]) bemerkte die Bildung der Säure im feuchten Holze, das mit Blei in Berührung war. Die Proteïnstoffe veranlassen häufig ihre Bildung, bilden aber auch selbst Essigsäure; diese findet sich daher im Sauerteig und in damit gestelltem Brot, in gefaultem Weizenmehl, besonders bei Gegenwart von etwas freiem Alkali; Essigsäure entsteht ferner bei Fäulniss von Hefe, von Fibrin und Caseïn, besonders wenn diese mit Kreide und Wasser gemengt in einer Wärme von 30° bis 40° C. stehen bleiben; sie bildet sich namentlich auch beim Gähren von diabetischem Harn [7]), vielleicht auch aus den darin enthaltenen Farbstoffen (Liebig), und findet sich auch als ein Zersetzungsproduct im Guano [8]) (Lucius); sie entsteht überhaupt bei der Zersetzung der verschiedenartigsten Körper. Die Essigsäure tritt meistens neben anderen flüchtigen fetten Säuren auf. Ob die Essigsäure sich, wie es von anderen Säuren wahrscheinlich ist, aus den Elementen der faulenden Körper allein bildet, ob wenigstens in manchen Fällen erst durch Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, also durch einen Verwesungsprocess, ist nicht festgestellt. (Nach Boussingault tritt sie auch beim Keimen von Samen, besonders von Bohnen auf.)

Häufig bildet sich Essigsäure durch Erhitzen thierischer wie pflanzlicher organischer Körper; bei Körpern, die keinen oder wenig Stickstoff enthalten aber sauerstoffreich sind, findet sich die Essigsäure unter den Producten der trockenen Destillation frei, bei stickstoffreicheren und sauerstoffärmeren Körpern ist sie an Ammoniak, Anilin und andere flüchtige Basen gebunden. Sauerstoffreiche Körper geben bei trockener Destillation verhältnissmässig reichlich Essigsäure (so Holz, Torf, Braunkohle, Zucker, Gummi u. s. w.), aber selbst sauerstoffärmere Körper, wie Bernstein (Marsson [9]), Fichtenharz (Grimm [10]), der gummiartige Bestandtheil von *Asa foetida* (Hlasiwez [11]), geben bei der Destillation neben Wasser auch Essigsäure. Die durch trockene Destillation erhaltene Essigsäure ist oft verunreinigt durch brenzliche Oele, die schwer vollständig zu trennen sind, deshalb hielt man die unreine Säure früher für eigenthümliche, und bezeichnete sie je nach der Gewinnung als Holzessigsäure, brenzliche Schleimsäure, zoonische Säure u. s. w. (siehe oben). Wird Holz vier Wochen lang mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 145° C. erhitzt, so enthält das Wasser Essigsäure (Sorby).

Die Essigsäure gehört zu den sauerstoffreicheren Säuren, sie bildet

---

[1]) Ebendas. Bd. V, S. 275. — [2]) S. d. Art. Butteressigsäure Bd. II, 2, S. 557). — [3]) Chem. Soc. Quart. Journ. Vol. V, p. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 287. — [4]) Compt. rend. T. L, p. 782; Chem. Centralbl. 1860, S. 480. — [5]) Philos. Magaz. [4.] T. I, p. 24; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 436. — [6]) Ebend. S. 436; Annal. des mines [4.] T. XVIII, p. 27. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 18; Jahresber. 1847, S. 930; 1856, S. 712; 1858, S. 571. — [8]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 105; Chem. Centralbl. 1856, S. 944. — [9]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXII, S. 1. — [10]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 255. — [11]) Ebend. Bd. LXXI, S. 23.

sich daher oft durch Oxydation mittelst freiem Sauerstoffgas, sowie mittelst sauerstoffhaltender Körper; so entsteht sie namentlich leicht durch Oxydation von Alkohol und Aldehyd, wobei eine unvollständige Oxydation des ersteren auch nur Aldehyd bildet, welches durch weitere Oxydation dann zu Essigsäure wird (Liebig):

$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 2O = \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2HO$$

$$C_4H_4O_2 + 2O = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}}$$

$$C_4H_6O_2 + 4O = C_4H_4O_4 + 2HO.$$

Aldehyd verbindet sich leicht mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur; reiner Alkohol verbindet sich für sich allein nicht mit Sauerstoffgas, dagegen leicht bei Berührung mit Platinschwarz, welches selbst dabei keine Veränderung erleidet, daher fort und fort neue Quantitäten Alkohol oxydiren kann (Döbereiner[1]); nach Schönbein verwandelt der Platinmohr den Sauerstoff zuerst in Ozon, welches den Alkohol zu Essigsäure oxydirt.

Verdünnter Alkohol kann sich in Berührung mit stickstoffhaltentenden faulenden organischen Körpern, den Essigfermenten, direct mit dem Sauerstoff der Luft verbinden, besonders bei nicht zu niedriger Temperatur (20° bis 30° C.); hierauf beruht die Bildung von Essigsäure in verdünnten alkoholischen Flüssigkeiten, wie Wein, Bier (Essiggährung), und auch in Tincturen hat man ihre Bildung beobachtet (Bastik[2]). Man benutzt dieses Verhalten des Alkohols zur künstlichen Bildung von Essigsäure (s. Essig S. 852).

Leichter als durch freien Sauerstoff findet die Bildung von Essigsäure durch Oxydation oft durch sauerstoffreiche Körper statt; so bilden sich bei der Behandlung von Fibrin, Caseïn, Albumin, Leim oder Kleber mit Braunstein und Schwefelsäure oder Chromsäure neben vielen anderen indifferenten und sauren Producten, namentlich Buttersäure, Ameisensäure und anderen flüchtige Fettsäuren, auch Essigsäure (Guckelberger[3]) Keller[4]); so auch (nach Hlasiwetz) aus Senföl und Asafoetidaöl mit Chromsäure[5]), aus Asafoetidaöl oder Terpentinöl mit Salpetersäure, durch Oxydation von Oelsäure (Redtenbacher[6]) oder der flüchtigeren durch trockene Destillation von Rüböl erhaltenen Substanzen mit Salpetersäure (Schneider[7]), durch Oxydation von Aceton mit Chromsäure (Dumas) oder von Valeriansäure mittelst Uebermangansäure (Neubauer).

Häufig bildet sich essigsaures Salz bei höherer Temperatur bei der Einwirkung von starken Alkalien auf sehr verschiedene organische Körper; Rohrzucker giebt beim Kochen mit Kalilauge neben Oxalsäure und Ameisensäure auch Essigsäure; dasselbe Product bildet sich durch Einwirkung der Lauge auf Chlor- und Bromacetyl und auf manche Producte, welche bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf Alkohol entstanden; so zerfällt das Acetonitril und das damit identische Methyl-

---

[1]) Schweigg. Journ. Bd. LXIII, S. 235. — [2]) Pharm. Transact. T. VII, p. 268. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 39; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 850. — [4]) Ebend. Bd. XLIX, S. 511; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 24. — [5]) Hlasiwetz, ebend. Bd. LXXI, S. 23. — [6]) Wien. Akad. Ber. November u. December S. 337; Jahresber. 1849, S. 447. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 48.

cyanür (Frankland und Kolbe) leicht durch Kalihydrat in Ammoniak und Kaliacetat:

$$C_2H_3 . Cy \text{ oder } C_4H_3N + KO.HO + 2HO = KO . C_4H_3O_3 + NH_3.$$

Aehnlich verhält sich das Acetamid (s. d. Art.).

Beim Schmelzen mit Kalihydrat oder Kali-Kalk (oder Natron-Kalk) geben viele Körper essigsaures Salz; so geben Aldehyd und Alkohol Essigsäure und Wasserstoffgas; Weinsäure, Citronsäure, Bernsteinsäure geben Essigsäure und Oxalsäure; Glycerin giebt Essigsäure und Ameisensäure; die der Oelsäurereihe angehörenden Säuren geben Essigsäure neben einer Fettsäure: $C_n H_n O_4$ und Wasserstoff (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 44 u. 45).

Die Gegenwart von Alkali kann auch leicht die Bildung von Essigsäure durch Oxydation mittelst atmosphärischen Sauerstoffs veranlassen, so aus Aldehyd, aus salicyliger Säure (welche nach Piria dabei in Essigsäure und Melansäure zerfällt).

Wird Aceton mit Chlorwasserstoffgas oder Jodwasserstoffgas gesättigt und in zugeschmolzenen Glasröhren acht Stunden auf 100° C. erhitzt, so hat es sich in Chlor- oder Jodmethyl und Essigsäure zerlegt (Friedel [1]):

$$2\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 4HCl = C_4H_4O_4 + 4\underbrace{C_2H_3Cl}_{\text{Chlormethyl.}}$$

Von grösster wissenschaftlicher Bedeutung war die Synthese von Essigsäure aus ihren näheren Bestandtheilen Methyl und Kohlensäure, welche Wanklyn [2]) zuerst gelang durch Einleiten von Kohlensäuregas in eine ätherische Lösung von Natriummethyl:

$$Na . C_2H_3 + C_2O_4 = \underbrace{NaO . C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Natron.}}$$

Die Essigsäure wird im Grossen durch Oxydation von Alkohol oder durch trockene Destillation von Holz erhalten, nach beiden Methoden aber immer verdünnt und unrein. Man kann aus dem Weingeist- oder Branntweinessig, der hauptsächlich nicht flüchtige Verunreinigungen enthält, durch Destillation eine verdünnte aber sonst nahezu reine Essigsäure erhalten, das *Acetum destillatum* der Officinen (s. Essig, destillirter, S. 877).

Zur Darstellung einer concentrirten Essigsäure hatte man früher die trockene Destillation von wasserhaltendem essigsauren Kupfer angewendet, das Destillat, der Kupferspiritus, enthält aber neben Essigsäurehydrat noch Wasser, brenzliche Substanzen und Aceton.

Nach Döbereiner kann man das Verhalten des Platinmohrs gegen Alkohol benutzen, sich ein nahezu reines Essigsäurehydrat zu verschaffen. Man breitet das Platin auf Uhrgläsern in 1 bis $1^1/_2$ Linien dicken Schichten aus, befeuchtet dasselbe mit etwas Wasser (damit es sich nicht bis zum Glühen erhitzt, was die Verbrennung von Alkohol zu Kohlensäure und Wasser zur Folge haben würde) und bringt die Gläser dicht über eine flache mit Alkohol gefüllte Schale, an deren Rand Stücke Fliesspapier so angebracht sind, dass der Alkohol sich darin aufsaugt und so leicht verdampft. Die ganze Vorrichtung wird mit einer sehr geräumigen oben offenen Glasglocke bedeckt, und bleibt

---

[1]) Compt. rend. T. XLVI, p. 1165. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 234; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVIII, S. 123; Chem. Gaz. 1859, p. 317.

an einem hellen Ort bei 20⁰ bis 30⁰ C. stehen; die Alkoholdämpfe oxydiren sich an der Platinoberfläche, die sich dadurch erhitzt, zu Essigsäure, welche verdampft und an der Wand der Glocke in Streifen herabfliesst. Von Zeit zu Zeit muss die Luft in der Glocke natürlich erneuert werden. Das unter der Glocke sich sammelnde Product enthält neben Essigsäure und Wasser etwas essigsaures Aethyloxyd neben Aldehyd und Acetal, welche beide letzteren Producte besonders bei mangelndem Sauerstoff entstanden sind, und es bildet sich daher um so weniger von diesen Körpern, wenn immer reichlich Sauerstoff vorhanden war. Man kann sich nach dem gleichen Princip leicht grössere Apparate in der Weise construiren, dass man in einem Glaskasten mehrere Reihen von Porcellanschalen mit Alkohol neben und übereinander aufstellt; auf jedem Schälchen steht mittelst eines Triangels von Glas, Porcellan oder Platin ein Uhrglas mit Platinschwarz, der Apparat wird mittelst Dampfröhren auf einer Temperatur von 33⁰ bis 35⁰ C. erhalten, während man einen langsamen Luftstrom durchleitet. Die Alkoholdämpfe oxydiren sich und schlagen sich nieder, ein Theil derselben entweicht mit der sauerstoffarmen Luft, und kann, indem man sie durch Wasser oder eine basische Flüssigkeit leitet, condensirt werden. Döbereiner giebt an, dass in einem Kasten von 12 Cubikfuss Inhalt mit 200 Grm. Platinschwarz sich 1 bis 2 Pfund starker Alkohol in Essigsäure verwandeln liess. Mit etwa 30 Pfd. Platinschwarz sollen sich täglich gegen 300 Pfd. Alkohol in Essigsäure verwandeln lassen. Ob bei der Darstellung von Essigsäure nach dieser Methode im Grossen sich nicht Schwierigkeiten zeigen werden, muss die Erfahrung lehren, bis jetzt ist eine Anwendung im Grossen noch nicht versucht.

Nach Stenhouse[1]) liesse sich statt Platinschwarz platinirte Kohle verwenden.

Wir stellen jetzt das reine Essigsäurehydrat hauptsächlich nach dem Verfahren dar, wie es schon von Stahl (1702) und später von Westendorf (1772) benutzt war, nämlich durch Zersetzung eines trockenen essigsauren Salzes mit Schwefelsäure, früher wandte man fast ausschliesslich trockenes essigsaures Bleioxyd an (Bleizucker), jetzt nimmt man essigsaures Kali, oder gewöhnlicher das Natronsalz. Zur Darstellung von Essigsäurehydrat aus Bleizucker wird dieses Salz im gepulvertem Zustande zuerst bei 30⁰ bis 40⁰ C., später bei 100⁰ bis 120⁰ C. getrocknet. 10 Thle. des vollkommen trockenen Salzes werden in einer Tubulatretorte oder in einem Destillirkolben mit 3 Thln. Einfach-Schwefelsäurehydrat (welches durch Kochen und Erkaltenlassen in einem verschlossenen Gefässe von allem überschüssigen Wasser, von Salpetersäure und schwefliger Säure befreit ist) langsam übergossen, der Apparat wird mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden und, nachdem er einige Zeit gestanden ist, damit die Schwefelsäure überall gleichförmig eindringen kann, im Sandbade vorsichtig destillirt. Es hat sich schwefelsaures Bleioxyd und Essigsäurehydrat gebildet, zugleich bildet sich aber immer etwas schweflige Säure durch örtlichen Ueberschuss von Schwefelsäure; man schüttelt daher das Destillat mit Bleihyperoxyd, so lange dieses noch weiss wird (Bildung von Bleisulfat), lässt absetzen, giesst die reine Säure ab und rectificirt für sich; dabei geht zuerst eine etwas mehr Wasser haltende Säure über, während die

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 36.

letzten $^2/_3$ des Destillats fast reines Säurehydrat sind; lässt man dieses bei + 4° bis 5° C. erstarren, so krystallisirt zuerst reines Hydrat, und der geringe Wassergehalt bleibt in der Mutterlauge.

Reiner erhält man das Essigsäurehydrat, wenn man den trockenen Bleizucker mit seinem gleichen Gewicht trockenem geschmolzenen sauren schwefelsauren Kali ($KO . SO_3 . HO . SO_3$) innig mengt und unter Abhaltung aller Feuchtigkeit destillirt (Mitscherlich).

Bequemer und vortheilhafter zur Darstellung der Säure ist die Anwendung von essigsaurem Natron; das Salz wird zuerst entweder in gelinder Wärme, zuletzt bei 100° oder 120° C. getrocknet, vollständiger durch Erhitzen des Salzes in einem eisernen Kessel, wo es zuerst im Krystallwasser schmilzt, dann trocken wird, worauf bei verstärkter Hitze das wasserfreie Salz schmilzt, ohne dass die Essigsäure sich zersetzt wenn nicht zu stark erhitzt ward. Das trockene Salz wird dann mit 1 bis $1^1/_2$ oder 2 Aeq. seines Gewichts reinem wasserfreien Schwefelsäurehydrat übergossen, es bildet sich Essigsäurehydrat und saures schwefelsaures Natron, von welchem letzteren man die erstere durch Destilliren trennt. Statt des Schwefelsäurehydrats kann man auch hier natürlich Kalibisulfat nehmen, auf 3 Thle. trockenes Natronacetat 5 Thle. des sauren Kalisalzes (durch Eindampfen und Schmelzen von 100 Thln. neutralem schwefelsauren Kali mit 56 Thln. Schwefelsäurehydrat dargestellt [1]).

Ein eigenthümliches oft zweckmässiges Verfahren, um grössere Mengen Essigsäurehydrat darzustellen, ist von Melsens [2]) angegeben; man bereitet doppelt-essigsaures Kali durch Auflösen von essigsaurem Kali in der nöthigen Menge Essigsäure und Abdampfen; man trocknet das Salz bei 120° C. vollkommen aus und erhitzt es dann in einem Destillationsapparate bei steigender Temperatur bis auf 300° C., wobei man das zwischen 200° und 300° C. übergehende fast reine Essigsäurehydrat für sich auffängt; das saure Salz ($KO . C_4H_3O_3 + HO . C_4H_3O_3$) zerfällt nämlich bei diesem Erhitzen in Säurehydrat und neutrales Salz, welches letztere zurückbleibt und sich erst zersetzt, wenn die Temperatur über 300° steigt, was zu vermeiden ist, weil dann Aceton und brenzliche Producte sich in reichlicher Menge bilden. Das neutrale essigsaure Kali kann durch Auflösen in Essig und Abdampfen wieder in saures Salz verwandelt und aus diesem wieder Essigsäurehydrat dargestellt werden, so dass man mit der gleichen Menge neutralem essigsauren Kali jede grössere Menge Essigsäurehydrat darstellen kann, wenn man immer das zwischen 200° und 300° C. Destillirende für sich auffängt. Man kann auch nur das essigsaure Kali in einer tubulirten Retorte mit überschüssiger käuflicher Essigsäure (von etwa 50 Proc. Säurehydrat) übergiessen und dann erhitzen, es geht zuerst wässerige Säure über, bis der Siedepunkt auf nahe 200° C. gestiegen ist, worauf dann Säurehydrat destillirt. Das Destillat von Essigsäurehydrat wird, um es zu reinigen, rectificirt, wobei im Anfange und am Ende der Operation weniger reines Product übergeht, als mitten in der Destillation, weshalb man diesen Theil des Destillats für sich auffängt.

Wenn das Essigsäurehydrat durchaus frei von überschüssigem Wasser sein soll, so hat man die grösste Vorsicht zu beobachten, dass die

---

[1]) Vergl. über die Darstellung reiner Essigsäure Mohr: Commentar zur Preuss. Pharmakopöe. 2. Aufl. Braunschweig 1853. Bd. I, S. 22. — [2]) Compt. rend. T. XIX, p. 611; Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 419.

Gefässe wie die Substanzen durchaus trocken sind und letztere nicht Gelegenheit haben Feuchtigkeit anzuziehen.

Will man wasserhaltende Essigsäure darstellen, so hat man natürlich solche Sorgfalt nicht nöthig; es ist hier zweckmässig, die Schwefelsäure mit Wasser zu verdünnen; die Zersetzung des Salzes erfolgt dann leicht und man hat nicht die Zersetzung von Essigsäure durch die Schwefelsäure zu befürchten.

Das Essigsäurehydrat ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit, im concentrirten Zustande von stark saurem Geruch, an schweflige Säure erinnernd, und stark saurem Geschmack; sie erstarrt unter + 16° C. zu grossen farblosen blättrigen glänzenden Krystallen von Eisessig (*Acidum aceticum glaciale*), die ein specif. Gewicht von 1,10 bei 8° C. haben und erst bei 17°, nach Lowitz bei 22° C. wieder schmelzen; in verschlossenen Gefässen bleibt die Säure oft weit unter + 16° C., selbst bei 0° noch flüssig, erstarrt dann aber beim Oeffnen und Schütteln des Gefässes plötzlich unter Freiwerden von Wärme. Das specifische Gewicht des flüssigen Essigsäurehydrats ist bei 15° C. = 1,063 (Mollerat, Mohr); bei 16° C. = 1,062 (Sébille-Auger); bei 0° = 1,08005 (Kopp); bei 15° C. gegen Wasser von 4° C. = 1,0607 (Mendelejeff); seine Ausdehnung ist zwischen 17° und 109° C.

$$V = 1 + 0{,}00105703\,t + 0{,}0000018323\,t^2 + 0{,}000000096435\,t^3$$

(Kopp).

Nach Mohr fällt das specifische Gewicht von 1,063 bei 12,5° C. auf 1,060 bei 15° C., 1,0555 bei 20° C., 1,0498 bei 25° C. und 1,048 bei 26,2° C.

Die specifische Wärme der Säure beträgt zwischen 45° und 24° C. = 0,509 (Kopp); sie verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur in merkbarer Menge, die Tension des Dampfes ist bei 15° C. = 7,7, bei 32° = 32 Millimeter. Die Säure siedet unter 760mm Druck bei 117,3° C. (Kopp), bei 334mm Druck bei 116° C. (Delffs), nach anderen Angaben bei 118° bis 120° C. Das Gas ist farblos, seine latente Wärme ist für die Gewichtseinheit 101,9; für das Atomgewicht 764,0 (Person). Das specifische Gewicht des Dampfes ist verschieden bei verschiedenen Temperaturen[1]); bei 130° bis 155° C. bestimmt, berechnet es sich zu 2,8 bis 2,74 (Dumas. Bineau); Cahours fand, dass die Dichtigkeit des Dampfes bei höheren Temperaturen abnimmt; er fand das specif. Gewicht bei:

125° C. = 3,20	160° C. = 2,48	219° C. = 2,17
130° » = 3,12	170° » = 2,42	230° » = 2,09
140° » = 2,90	190° » = 2,30	250° » = 2,08
150° » = 2,75	200° » = 2,22	

Ueber 250° C. bis 300° und bei 340° C. blieb das specifische Gewicht unverändert 2,08; das specifische Gewicht des Dampfes 2,74 entspricht der ungewöhnlichen Verdichtung auf 3 Volume (berechnet 2,76); das specif. Gewicht = 2,08 dagegen der normalen Verdichtung auf 4 Volume (berechnet 2,076). Die Essigsäuredämpfe dehnen sich also in der Nähe des Siedepunktes weniger aus als bei höherer Temperatur, und die Ausdehnung erfolgt erst bei ungefähr 240° C.

[1]) Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 138. — Bineau, Compt. rend. T. XIX, p. 767; Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 423; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 158. — Cahours, Compt. rend. T. XIX, p. 771; T. XX, p. 51; Pogg. Annal. Bd. LXV, S. 420. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 175.

gleichmässig entsprechend dem Mariotte'schen Gesetze. Der Dampf der Essigsäure lässt sich entzünden und brennt mit matter blauer Flamme. Das Essigsäurehydrat raucht schwach an der Luft und zieht Feuchtigkeit an, es lässt sich mit Wasser, Alkohol, Aether und vielen ätherischen Oelen in allen Verhältnissen mischen; es löst Camphor, viele Harze, Fibrin, Schiessbaumwolle, Xyloidin und andere in Wasser unlösliche organische Substanzen; beim Kochen löst es auch etwas Phosphor. Die reine Säure wirkt, auf die Haut gebracht, ätzend und zieht, wo die Epidermis dünn ist, Blasen, die in schmerzhafte langsam heilende Wunden übergehen. Die Essigsäure hat grosse Neigung, Wasser aufzunehmen, das sie selbst aus der Luft anzieht; sie entzieht manchen wässerigen Salzlösungen Wasser, dadurch die Salze abscheidend; so fällt sie phosphorsaure und schwefelsaure Magnesia, die Sulfate von Zink, Eisen, Kobalt u. a. aus ihren Lösungen in Wasser; krystallisirtem schwefelsauren Natron entzieht sie das Krystallwasser und scheidet wasserfreies Sulfat ab; umgekehrt scheidet sich aber beim Lösen von wasserfreiem schwefelsauren Natron in erwärmter Essigsäure, welche etwas Wasser enthält, beim Erkalten wasserhaltendes Natronsulfat ab. Beim Mischen des Essigsäurehydrats mit Wasser findet zuerst Verdichtung und Wärmeverschluckung statt (bei 1 Aeq. Säurehydrat auf 3 Aeq. Wasser); bei weiterem Zusatz von Wasser tritt Ausdehnung ein, und Wärme wird frei (Deville[1]), Favre und Quaillard[2]). Auch beim Mischen von Essigsäurehydrat mit Alkohol wird Wärme verschluckt.

Das specifische Gewicht der Essigsäure nimmt daher bei Zusatz von Wasser durch Verdichtung zuerst zu, bei weiterem Zusatz allerdings dann ab; Mohr[3]) hat das specifische Gewicht wasserhaltender Essigsäure von 10 zu 10 Proc. direct bestimmt, und danach folgende Tabelle über das specifische Gewicht der Essigsäure von verschiedener Stärke zusammengestellt.

Proc. an Essigs.-hydrat	Specif. Gewicht	Proc. an Essigs.-hydrat	Specif. Gewicht	Proc. an Essigs.-hydrat	Specif. Gewicht	Proc. an Essigs.-hydrat	Specif. Gewicht	Proc. an Essigs.-hydrat	Specif. Gewicht
100	1,0635	80	1,0735	60	1,067	40	1,051	20	1,027
99	1,0655	79	1,0735	59	1,066	39	1,050	19	1,026
98	1,0670	78	1,0732	58	1,066	38	1,049	18	1,025
97	1,0680	77	1,0732	57	1,065	37	1,048	17	1,024
96	1,0690	76	1,0730	56	1,064	36	1,047	16	1,023
95	1,0700	75	1,0720	55	1,064	35	1,046	15	1,022
94	1,0706	74	1,0720	54	1,063	34	1,045	14	1,020
93	1,0708	73	1,0720	53	1,063	33	1,044	13	1,018
92	1,0716	72	1,0710	52	1,062	32	1,042	12	1,017
91	1,0721	71	1,0710	51	1,061	31	1,041	11	1,016
90	1,0730	70	1,0700	50	1,060	30	1,040	10	1,015
89	1,0730	69	1,0700	49	1,059	29	1,039	9	1,013
88	1,0730	68	1,0700	48	1,058	28	1,038	8	1,012
87	1,0730	67	1,0690	47	1,056	27	1,036	7	1,010
86	1,0730	66	1,0690	46	1,055	26	1,035	6	1,008
85	1,0730	65	1,0680	45	1,055	25	1,034	5	1,007
84	1,0730	64	1,0680	44	1,054	24	1,033	4	1,005
83	1,0730	63	1,0680	43	1,053	23	1,032	3	1,004
82	1,0730	62	1,0670	42	1,052	22	1,031	2	1,002
81	1,0732	61	1,0670	41	1,051	21	1,029	1	1,001

NB. Die Noten [1]), [2]) und [3]) siehe auf folgende Seite.

Mollerat[4]) hat folgende Tabelle gegeben, deren Zahlen namentlich hinsichtlich der dichtesten Säure von den Angaben Mohr's differiren.

Procente an Essigsäurehydrat	Specifisches Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat	Specifisches Gewicht
100,0	1,0630	66,6	1,0742
91,6	1,0742	62,3	1,0728
83,0	1,0772	53,0	1,0658
77,1	1,0791	50,3	1,0637
71,8	1,0763	48,2	1,0630

Abweichend sind die Angaben von van Toorn[5]), der bei 15° C. folgende Dichtigkeit fand:

Procente an Essigsäurehydrat	Specifisches Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat	Specifisches Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat	Specifisches Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat	Specifisches Gewicht
100,0	1,0570	78,8	1,0766	52,9	1,0649	23,5	1,0342
94,1	1,0681	76,5	1,0764	47,0	1,0601	17,6	1,0261
88,2	1,0741	70,6	1,0749	41,2	1,0546	11,7	1,0177
82,3	1,0765	64,7	1,0723	35,3	1,0485	5,9	1,0089
81,2	1,0766	58,8	1,0691	29,4	1,0419	1,2	1,0020

Nach Mohr enthält die dichteste Säure 79 bis 80 Thle. Essigsäurehydrat auf 21 bis 20 Thle. Wasser; nach Mollerat 77,1 Thle. Hydrat auf 22,9 Thle. Wasser; dieses entspricht der Formel $C_4H_4O_4 + 2HO$ (berechnet 23 Thle. Wasser auf 77 Thle. Essigsäurehydrat). Das gleiche specifische Gewicht wie das reine Hydrat $C_4H_4O_4$ hat, nach Mohr, eine wässerige Säure von 53 bis 54 Proc. Säuregehalt; das entspricht der Zusammensetzung $C_4H_4O_4 + 6HO$ (berechnet 52,6 Hydrat auf 47,4 Wasser); wenn man also 100 Thle. Essigsäurehydrat mit 90 Thln. Wasser mengt, so bleibt das specifische Gewicht ganz ungeändert. Nach Mollerat haben das Essigsäurehydrat und ein Gemenge von 48,2 Proc. Säurehydrat und 51,8 Wasser ($C_4H_4O_4 + 7HO$ wäre 48,8 Proc. Säure und 51,2 Wasser) das gleiche specifische Gewicht. Nach van Toorn's weniger zuverlässigen Angaben enthielte die schwerste Säure etwa 80 Proc. Säurehydrat, und das reine Essigsäurehydrat hätte dasselbe specif. Gewicht wie ein aus nahe 44 Säurehydrat und 56 Wasser erhaltenes Gemenge, Angaben welche weit abstehen von den Zahlen, die Mohr und Mollerat erhielten. Es folgt jedoch aus allen diesen Angaben unzweifelhaft, dass das specifische Gewicht durchaus kein Mittel zur Bestimmung der Stärke von Essigsäure ist.

[1]) Compt. rend. T. L, p. 584. — [2]) Ibidem p. 1150; Jahresber. von Kopp 1860, S. 33. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 284. — [4]) Berzel. Lehrb. 5. Aufl. 1843, Bd. I, S. 704; Annal. de chim. T. LXVIII, p. 88. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI, S. 171. In der hier befindlichen Tabelle sind die Angaben nach wasserfreier Säure berechnet; sie sind in der oben gegebenen Tabelle nach Säurehydrat umgerechnet.

Nach Berzelius ist die Dichtigkeit der Essigsäure, $C_4H_4O_4 + aq.$, $= 1,075$; diese Säure bleibt bei sehr niedriger Temperatur noch flüssig, so dass, wenn man eine Essigsäure, die etwa 5 bis 10 Proc. Wasser enthält, einer Temperatur von — 4° C. aussetzt, das reine Hydrat krystallisirt, während die wasserhaltende Säure flüssig bleibt. Noch mehr Wasser haltende Säure bleibt selbst bei — 30° C. flüssig; aus einer ganz verdünnten Säure scheidet sich unter 0° C. Eis ab und stärkere Säure bleibt flüssig zurück (s. Essig, concentrirter). Die wässerige Essigsäure fängt über 100° C. an zu sieden, es verdampft hierbei zuerst besonders Wasser und im Rückstand findet sich concentrirtere Säure (s. S. 875).

Verwandlungen der Essigsäure. 1. Durch Wärme. Die Essigsäure gehört zu den in der Hitze am wenigsten leicht sich zersetzenden organischen Verbindungen; selbst wenn man den Säuredampf durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes lebhaft rothglühendes Porcellanrohr leitet, entweichen noch unzersetzte Säuredämpfe neben empyreumatisch riechenden Gasen (deren Geruch zugleich an den der Seefische erinnert), Kohlensäure, Aceton, Benzol, Phenyloxydhydrat und Naphtalin, und zwei andere feste Stoffe, von denen der eine nach Moschus riecht (Berthelot[1]). Durch ein mit Kohle gefülltes glühendes Porcellanrohr geleitet, giebt die Essigsäure neben Kohlensäure Kohlenwasserstoff und Wasser (Chenevix); bei schwächerem Glühen neben brennbaren Gasen Aceton und Wasser, bei stärkerem Glühen nur brennbare Gase (Liebig und Pelouze[2]). Ueber glühenden Platinschwamm geleitet, bildet sie je nach der Temperatur verschiedenartige brennbare Gase (Millon u. Reiset).

2. Durch Elektrolyse. Essigsäurehydrat leitet den galvanischen Strom kaum, auch die wässerige Lösung des Hydrats leitet schlecht, dagegen ist die concentrirte Lösung von essigsaurem Kali ein guter Leiter. Bei der Elektrolyse einer möglichst concentrirten Lösung von essigsaurem Alkali entwickelt sich am negativen Pol nur Wasserstoff, während am positiven Pol Kohlensäure und Methyl neben etwas Methyläther und essigsaurem Methyloxyd auftreten. Die Quantität des Methyläthers ist so gering, dass die Zersetzung der Essigsäure selbst zunächst nur in folgender Weise stattfinden kann:

$$C_4H_4O_4 = C_2H_3 + C_2O_4 + H.$$

Hiernach sollte auf 1 Volumen Methylgas 1 Volumen Wasserstoffgas erhalten werden; es wird aber neben Essigsäure zugleich Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff frei wird (auf 1 Volumen Methyl daher im Ganzen 2 Volume Wasserstoff), während der Sauerstoff nicht frei wird, sondern einen Theil des Methyls zu Wasser und Kohlensäure oxydirt (Kolbe[3]).

Bei der Elektrolyse von mit Schwefelsäure versetzter Essigsäure bildet sich wahrscheinlich Glycolsäure oder Oxyessigsäure (Kolbe[4]).

3. Durch Sauerstoffverbindungen. Salpetersäure wirkt nicht auf Essigsäure ein; Jodsäure und Ueberjodsäure zersetzen sie unter Bildung von Kohlensäure, Wasser und freiem Jod. Beim Kochen mit basischem überjodsauren Natron bildet sich jodsaures und ameisensaures

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 295; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 108. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 296. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 257. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 260.

Natron. Goldoxyd wird durch Essigsäure langsam reducirt; Silber- und Quecksilberoxyd werden nicht zersetzt.

Manche andere kräftige Oxydationsmittel bewirken die Umwandlung der Essigsäure in Ameisensäure.

Stickoxyd und salpetrige Säure werden von Essigsäure absorbirt, letztere bildet dabei eine blaue Flüssigkeit, zuweilen blaue Krystalle (Reinsch[1]).

4. Durch Chlor. Trockenes Chlorgas zersetzt Essigsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung von Tageslicht langsam, rascher beim Erhitzen auf 100° C., oder im Sonnenlicht; es entsteht hierbei Monochloressigsäure und wahrscheinlich auch etwas Dichloressigsäure, aber nie Oxalsäure (Leblanc[2]), Hofmann[3]). Leichter findet die Zersetzung durch Chlor bei Gegenwart von etwas Jod statt (siehe unten 9.).

Bei fortgesetzter Einwirkung von überschüssigem Chlor im hellen Sonnenlicht findet eine heftige sich zuweilen bis zur Explosion steigernde Reaction statt, es bildet sich neben Chlorkohlensäure und Oxalsäure viel Salzsäure und Trichloressigsäure (Dumas[4]).

Wird Chlorkalk mit Essigsäure unter Zusatz von Kalk destillirt, so soll sich Chloroform (?) bilden (Bonnet[5]).

5. Durch Phosphorchloride. Bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Essigsäurehydrat bildet sich Acetoxylchlorür, $C_4 H_3 O_2 Cl$. (Ritter). Phosphoroxychlorid zersetzt das reine Essigsäurehydrat nicht, giebt aber mit essigsaurem Natron neben Acetoxylchlorür auch Essigsäureanhydrid (Ritter[6]). Phosphoroxychlorid giebt hierbei mit 3 Aeq. essigsaurem Kali phosphorsaures Kali und Acetoxylchlorür, welches mit überschüssigem essigsauren Kali Chlorkalium und Essigsäureanhydrid giebt (s. d. Art.).

Wird Phosphorchlorür[7]) mit Essigsäurehydrat in ein Glasrohr gebracht und dieses nach dem Zuschmelzen auf 30° C. bis 40° C. erwärmt, so bildet sich Salzsäuregas, Acetoxylchlorür, und wasserhaltende phosphorige Säure scheidet sich als ölartige Flüssigkeit ab (Béchamp[8]).

6. Durch Schwefelchlorür. Bei Behandlung von wasserfreiem essigsauren Salz mit Schwefelchlorür ($S Cl$) entsteht hauptsächlich Essigsäureanhydrid neben schwefliger Säure, Schwefel- und Chlormetall und schwefelsaurem Salz; unter Umständen entstehen zu gleicher Zeit noch andere Producte in geringerer Menge, so zuweilen eine mit Wasser nicht mischbare und darin untersinkende Flüssigkeit, die sich leichter verflüchtigt als Wasser (Heintz[9]).

Beim starken Erhitzen von essigsaurem Salz mit Chlorschwefel bildet sich neben Kohlenoxyd, Aceton und freiem Schwefel eine gelbe erstickend riechende Flüssigkeit (Schlagderhauffen[10]).

7. Durch Brom. Brom löst sich in Essigsäurehydrat, aber zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam; beim Erhitzen damit

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 395. — [2]) S. Bd. I, S. 95. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 1. — [4]) S. Bd. I, S. 102. — [5]) Instit. 1837. No. 196; Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 207. — [6]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 208. — [7]) Nach Ritter (a. a. O.) wirkt es auf reines Essigsäurehydrat nicht ein. — [8]) Compt. rend. T. XL, p. 944; Pharm. Centralbl. 1855, S. 396. — [9]) Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 458; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 372. — [10]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, S. 299.

in einem verschlossenen Rohre auf 120° oder 130° C. wird die Masse farblos, es bildet sich Bromwasserstoff und Monobromessigsäure, $C_4H_3BrO_4$ (Perkin und Duppa [1]); bei Lichteinwirkung entsteht zugleich auch Dibromessigsäure.

8. Durch Phosphorperbromid. Wird Essigsäurehydrat zu Phosphorperbromid gesetzt, so bildet sich Acetoxylbromür $C_4H_4O_2Br$ (Ritter [2]). Ueberschüssiges essigsaures Salz giebt Säureanhydrid.

9. Durch Jod wird Essigsäure selbst im Sonnenlichte nicht verändert.

Wird Essigsäure abwechselnd mit Jod und Phosphor versetzt, so bildet sich Jodwasserstoff und eine unter 100° C. flüchtige Flüssigkeit, die aber nicht rein dargestellt wurde. Jod und Phosphorchlorür zersetzen das Essigsäurehydrat unter Bildung von Chloracetyl und Jodphosphor, PI_2 (Ritter).

Chlorjod giebt auf Essigsäure einwirkend nicht Jodessigsäure.

Eigenthümlicher Weise zersetzt Chlor die Essigsäure rasch bei Gegenwart von Jod, ohne dass hierbei sich zuerst Chlorjod bildet.

Wird Chlor in Essigsäurehydrat geleitet, in welchem Jod gelöst ist, so bildet sich selbst im Dunkeln leicht Chloressigsäure; diese wird durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor und Jod in Bichloressigsäure und zum Theil in Trichloressigsäure übergeführt. Bei Ueberschuss von Jod bildet sich auch Jodessigsäure; bei anhaltender Einwirkung von Chlor entsteht aber dann endlich auch Chlorjod (ICl_3) (Hugo Müller [3]).

Essigsäure mit Jod und Phenol in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, giebt ein Product, welches mit Kali neutralisirt eine rothe Lösung giebt (Perkin und Duppa); beim Erhitzen auf 200° C. in zugeschmolzenen Glasröhren entwickelt sich Jodwasserstoff und es bleibt ein Rückstand von Kohlenstoff.

10. Durch Schwefelsäure. Schwefelsäurehydrat lässt sich mit Essigsäurehydrat mischen, ohne darauf einzuwirken, beim Erhitzen damit findet Schwärzung statt, es bilden sich Kohlensäure und schweflige Säure in veränderlichen Verhältnissen neben wässeriger Essigsäure.

Wird rauchende Schwefelsäure im Ueberschuss mit Essigsäure gemengt, so tritt keine Gasentwickelung ein. Wird das Gemenge erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure mit 0,1 bis 0,2 schwefliger Säure.

Wasserfreie Schwefelsäure löst sich in Essigsäure ohne Gasentwickelung, bei Zusatz von Wasser lösen sich beide Säuren ganz unverändert. Wird aber das Gemenge von Essigsäure und Schwefelsäure zuerst erwärmt, so bildet sich Essigschwefelsäure, die durch Wasser nicht wieder zersetzt wird (s. unter Abkömmlinge).

11. Phosphorpersulfid und Phosphorsulfid zerlegen das Essigsäurehydrat unter Bildung von Phosphorsäure oder phosphoriger Säure und Thiacetsäure von Kekulé, dem Acetoxylsulfhydrat, $HS.C_4H_3O_2S$ (s. Bd. I, S. 93).

12. Durch Alkalien. Neutrales essigsaures Alkali für sich erhitzt giebt Aceton und kohlensaures Alkali: $(2[KO.C_4H_3O_3] = C_6H_6O_2 + 2KO.C_2O_4)$. Manche andere essigsaure Salze entwickeln

---

[1]) Phil Mag. [4.] Vol. XIV, S. 217; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 51. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 209. — [3]) Erlenmeyer's-Zeitschr. 1862, S. 102.

neben Aceton Kohlensäure, Metalloxyd zurücklassend, so essigsaures Bleioxyd u. a.

Wird essigsaures Alkali mit überschüssigem Alkalihydrat erhitzt, so bildet sich Methylwasserstoff (Sumpfgas) neben kohlensaurem Salz: $KO . C_4 H_3 O_3 + KO . HO = C_2 H_4 + 2 KO . C_2 O_4$. Bei der trockenen Destillation von gleichen Theilen essigsaurem Natron und Natron-Kalk bildet sich Methylen, Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen und andere Kohlenwasserstoffe (Berthelot[1]). Essigsaures Kali mit Salpeter, Kalihydrat und kohlensaurem Kali innig gemengt, ohne oder mit Zusatz von Kohle, bildet beim Verpuffen bei 350° C. Cyankalium. Noch mehr Cyankalium bildet sich beim Verpuffen von essigsaurem Kali mit salpetrigsaurem und kohlensaurem Alkali unter Zusatz von Kohle (Roussin[2]).

13. Chlorzink wirkt selbst bei längerem Erhitzen auf 150° bis 160° C. nicht zersetzend auf Essigsäurehydrat ein (Bauer[3]).

14. Durch Cyanquecksilber. Essigsaurer Kalk mit Cyanquecksilber gemengt und destillirt soll, nach Bonnet, Formylcyanür oder Cyanoform, $C_2 H Cy_3$, geben; Nachbaur[4]) erhielt hier neben Aceton Acetonitril und Blausäure, eine neue Base $C_{12} H_{18} N_2 Cy_2$, die vielleicht analog dem Cyananilin ist; sie riecht unangenehm nach Propylamin, reagirt alkalisch, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, giebt mit Oxalsäure ein leicht krystallisirbares Salz $C_{12} H_{18} N_2, Cy_2, 2 HO . C_4 O_6$; mit Schwefelsäure ein Salz $C_{12} H_{18} N_2, Cy_2, 2 HO . S_2 O_6$. Die Salze mit Salpetersäure, Bernsteinsäure und Salzsäure sind zerfliesslich und nicht krystallisirbar. Aus der Base kann durch Einwirkung von salpetersaurem Silber oder von Quecksilberoxyd Cyanmetall, so wie durch Eisenchlorid beim Erhitzen Berlinerblau erhalten werden.

15. Cyansaures Aethyloxyd bildet beim Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren, nach Wurtz, Kohlensäure und Aethylacetamid (s. Bd. I, S. 89): $C_4 H_4 O_4 + C_4 H_5 O . C_2 NO = C_2 O_4 + \left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$.

16. Durch Glycerin, Zucker u. a. m. Beim Erhitzen von Glycerin mit Essigsäurehydrat bilden sich unter Abscheidung von Wasser Acetine (s. Bd. I, S. 75). In gleicher Weise bildet sich beim Erhitzen von Essigsäure mit Traubenzucker oder Rohrzucker (50 Stunden lang auf 100° C.) in geringer Menge eine analoge Verbindung $= C_{36} H_{22} O_{22}$ $(= C_{12} H_{10} O_{10} + 6 C_4 H_4 O_4 - 12 HO)$; es ist eine farblose ölige neutrale Flüssigkeit, bitter schmeckend, etwas in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich; sie wird beim Stehen sauer; wird durch Erhitzen für sich, sowie bei Einwirkung von verdünnter und concentrirter Schwefelsäure leicht zersetzt (Berthelot[5]).

Acetal mit Essigsäurehydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 150° bis 200° C. erhitzt, giebt Essigäther, Aldehyd und Wasser (Berthelot[6]):

$$\underbrace{C_{12} H_{14} O_4}_{\text{Acetal}} + \underbrace{2 C_4 H_4 O_4}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{2 C_8 H_8 O_4}_{\text{Essigäther}} + C_4 H_4 O_2 + 2 HO.$$

---

[1]) Jahresber. 1858, S. 220. — [2]) Compt. rend. T. XLVII, p. 875; Chem. Centralbl. 1859, S. 32 — [3]) Ber. der Wien. Akad. Bd. XLIII, S. 710; Chem. Centralbl. 1862. S. 10. — [4]) Wien. Akad. Ber. Bd. XXXV, S. 148; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 303; Chem. Centralbl. 1859, S. 616. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LX, p. 98; Jahresber. 1860, S. 509. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 932.

Das reine Essigsäurehydrat, Essigsäure, Eisessig, *Acidum aceticum*, oder *Acid. acet. glaciale* der Pharmakopöen, wird in den Officinen angewendet; es dient zur Darstellung parfümirten Essigs, der als Riechmittel angewendet wird; in neuester Zeit findet der Eisessig eine bedeutende Anwendung in der Darstellung von Lichtbildern.

Abkömmlinge der Essigsäure.

In der Essigsäure lässt sich zunächst der ausserhalb des Radicals ($C_4H_3O_2$) stehende Sauerstoff durch Brom, Chlor, Schwefel, Amid u. s. w. ersetzen, es entstehen so Acetoxylbromid (s. Bd. I, S. 91), Acetoxylchlorid (S. 91), Acetoxylsulfhydrat und Acetoxylsulfid (S. 93), Acetoxylamid (S. 89). Weiter kann auch der Wasserstoff des Radicals theilweise oder ganz durch Brom, Chlor, durch die Gruppe SO_2 ersetzt sein, und es entstehen so eine Reihe Körper, wie die Bromessigsäuren (s. unten), die Trichloressigsäuren (s. unten) und die Essigschwefelsäure (s. unten). Es giebt ferner aber auch eine Reihe verschiedener Verbindungen, welche sich ihrer Zusammensetzung nach diesen anschliessen und als Acetoxyl enthaltend anzusehen sind, bis jetzt nicht direct aus Essigsäure dargestellt wurden, sondern zum grossen Theil aus Alkohol und Aethylverbindungen; diese Verbindungen sind grösstentheils schon früher (s. Bd. I, S. 89 u. S. 94) beschrieben. In diesen Acetoxylverbindungen ist der Wasserstoff des Radicals und der ausserhalb desselben stehende Sauerstoff vertreten; in einer anderen Reihe von Verbindungen, welche hauptsächlich aus Aethylverbindungen stammen, ist auch der im Radical $C_4H_3O_2$ enthaltene Sauerstoff durch Brom, Chlor u. s. w. vertreten, oder man muss in ihnen das sauerstofffreie Radical C_4H_3, das Acetyl von Liebig und Kolbe, annehmen, in welchem Radical dann der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Brom, Chlor u. s. w. ersetzt sein kann (s. Acetyl und Acetylverbindungen und secundäre Acetylradicale, Bd. I, S. 115 bis 129).

Im Nachstehenden sind die früher noch nicht beschriebenen Acetoxylverbindungen aufzuführen.

Monobromessigsäure.

Bromessigsäure. Von Perkin und Duppa[1]) (1858) entdeckt. Formel: $C_4H_3BrO_4$ oder $HO . C_4H_2BrO_3$. Man erhält diese Säure durch Erhitzen von 1 Vol. Brom mit 4 Vol. Essigsäurehydrat in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° bis 150° C., bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Wenn die angegebene Temperatur erreicht ist, lässt man das Oelbad langsam erkalten; beim Oeffnen der erkalteten Röhre sowie beim Erwärmen entweicht reichlich Bromwasserstoff; man erwärmt in einem Destillirapparat bis auf etwa 200° C., wonach der Rückstand aus Mono- und Dibromessigsäure besteht; man erwärmt zuerst die Masse nach dem Erkalten auf 130° C. und leitet trockene Kohlensäure hindurch, um allen Bromwasserstoff auszutreiben; das Gemenge der Säuren wird dann mit 10 Vol. Wasser und überschüssigem kohlensauren Blei digerirt; beim Erkalten der kochend filtrirten Lösung scheidet sich monobromessigsaures Blei ab, das im Wasser ver-

[1]) Phil. Mag [4.] Vol. XIV. p. 217; Chem. Soc. Quart. Journ. T. XI, p. 22; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 51; Bd. CVIII, S. 106.

theilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird, worauf nach Eindampfen der Lösung die reine Bromessigsäure beim Erkalten fest wird.

Die Monobromessigsäure krystallisirt in Rhomboëdern; sie ist sehr zerfliesslich, schmilzt bei 100° C., siedet bei 208° C., zerfällt aber bei der Destillation theilweise unter Entwickelung von Bromwasserstoff; in einer verschlossenen Röhre einer höheren Temperatur ausgesetzt, zerfällt sie in Dibromessigsäure, Kohlenoxyd und wahrscheinlich Methylen und Bromwasserstoff. Metallisches Zink zerlegt sie und bildet essigsaures Zinkoxyd und Bromzink. Auf der Haut macht die Bromessigsäure Blasen.

Wird Bromessigsäure mit $\frac{1}{2}$ Vol. Phenol fünf Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130° C. erhitzt und die Flüssigkeit mit Kali neutralisirt, so bildet sich eine carminrothe Flüssigkeit, welche zwei verschiedene Kalisalze enthält.

Die Bromessigsäure ist eine starke Säure, sie zersetzt selbst die essigsauren Salze und scheidet Essigsäure ab. Die neutralen Salze $RO . C_4 H_2 Br O_3$ sind grösstentheils krystallisirbar, in Wasser löslich, viele sind leicht zersetzbar.

Monobromessigsaures Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . C_4 H_2 Br O_3$, bildet sich durch Erhitzen von Alkohol mit Bromessigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° C.; das Product wird mit Wasser geschüttelt über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Dieser Aether ist eine farblose Flüssigkeit, greift Nase und Augen stark an; er ist schwerer als Wasser, siedet bei 159° C. unter theilweiser Zersetzung; Ammoniak wirkt lebhaft darauf ein.

Monobromessigsaures Ammoniumoxyd ist sehr leicht löslich, kaum krystallisirbar; beim Erhitzen zersetzt es sich und bildet Bromammonium und Glycocoll (Amidoessigsäure).

Monobromessigsaures Amyloxyd, $C_{10} H_{11} O . C_4 H_2 Br O_3$, entsteht beim Erhitzen von Amylalkohol mit überschüssiger Bromessigsäure, Waschen des Productes mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium. Es ist eine ölige Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur angenehm riechend, aber beim Erwärmen Augen und Nase stark angreifend. Es siedet bei 207° C. unter theilweiser Zersetzung. Von Ammoniak wird es in der Kälte nur langsam angegriffen.

Monobromessigsaurer Baryt wird schwierig in Krystallen erhalten; diese enthalten Wasser, sind sternförmig gruppirt; das Salz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Monobromessigsaures Blei, $PbO . C_4 H_2 Br O_3$, ist ein Salz, welches in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirt, die am Licht röthlich werden, sich nicht in Wasser lösen, aber durch längeres Kochen damit eine zähe unkrystallisirbare Masse bilden.

Monobromessigsaures Kali krystallisirt aus der wässerigen Lösung beim Eindampfen, ist in Alkohol leicht löslich.

Monobromessigsaures Kupferoxyd bildet grüne im Wasser leicht lösliche Krystalle; die wässerige Lösung scheint beim Kochen zersetzt zu werden, nach mehrtägigem Stehen setzen sich nadelförmige Krystalle und kleine malachitgrüne Büschel daraus ab.

Monobromessigsaures Methyloxyd, $C_2 H_3 O . C_4 H_2 Br O_3$, wird wie die Aethylverbindung dargestellt; es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, aber Augen und Nase stark angreifend; es ist schwerer als Wasser, siedet bei ungefähr 144° C.,

wird dabei aber theilweise zersetzt. Ammoniak wirkt energisch darauf ein.

Monobromessigsaures Natron lässt sich wie das Kalisalz darstellen, ist aber in Alkohol fast unlöslich.

Monobromessigsaures Silberoxyd, $AgO.C_4H_2BrO_3$, ist krystallinisch und hygroskopisch, wenig löslich in Wasser, die wässerige Lösung zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Kochen, wobei sich Bromsilber und Glycolsäure bildet:

$$\underbrace{AgO.C_4H_2BrO_3}_{\text{Bromessigsaures Silber}} + 2HO = \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure}} + AgBr.$$

Bei 90° C. zersetzt sich das trockene Salz plötzlich, unter Bildung von Bromsilber; bei höherer Temperatur verkohlt es.

Dibromessigsäure.

Bibromacetoxylsäure, von Perkin und Duppa[1]) entdeckt. Formel: $C_4H_2Br_2O_4$ oder $HO.C_4HBr_2O_3$. Diese Säure bildet sich beim Erhitzen von Monobromessigsäure (s. d.), und direct bei Einwirkung von Brom auf Essigsäure im Licht. Die Dibromessigsäure ist flüssig, von 2,25 specif. Gewicht; sie erstarrt noch nicht bei 15° C., und siedet bei ungefähr 230° C. unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung von Bromwasserstoff; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und macht auf der Haut Brandwunden. Die dibromessigsauren Salze sind meistens unkrystallisirbar, aber leicht löslich.

Dibromessigsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_4HBr_2O_3$, wird erhalten durch Erhitzen der Bibromessigsäure mit Alkohol in einem zugeschmolzenen Rohre und Abscheiden des Aethers mit Wasser. Es ist eine ölartige Flüssigkeit; die Verbindung wird durch Destilliren oder durch Einwirkung von Chlorcalcium zersetzt; mit Ammoniak bildet sie Dibromacetamid, $C_4HBr_2O_2.H_2N$.

Dibromessigsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.C_4HBr_2O_3 + HO$, krystallisirt leicht in 2 bis 3 C. C. langen Blättchen, die bei 100° C. Wasser verlieren und undurchsichtig werden. Mit wässerigem Ammoniak erhitzt, zersetzt das Salz sich unter Bräunung.

Dibromessigsaures Amyloxyd wird in ähnlicher Weise wie die Aethylverbindung dargestellt; es ist eine ölige Flüssigkeit, aromatisch riechend, ähnlich wie Essigsäureamyl.

Dibromessigsaurer Baryt ist nach dem Eindampfen eine gummiartige zerfliessliche Masse.

Dibromessigsaures Bleioxyd trocknet zu einer amorphen, durchsichtigen, das Licht brechenden Substanz ein; es zieht leicht Feuchtigkeit an und wird undurchsichtig, es ist leicht löslich in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt.

Dibromessigsaures Kali, $KO.C_4HBr_2O_3 + HO$, bildet glänzende Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Dibromessigsaures Quecksilberoxydul ist krystallinisch; auf 200° C. erhitzt, zerfällt es in Bromquecksilber und eine Säure.

Dibromessigsaures Silberoxyd, $AgO.C_4HBr_2O_3$ scheidet sich beim Mischen von verdünnter Dibromessigsäure mit gelöstem

---

[1]) Lit. s. Monobromessigsäure u. Chem. Soc. Quart. Journ. T. XII, p. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 115.

salpetersauren Silber krystallinisch ab; es zersetzt sich, mit Wasser auf 100° C. erhitzt, in Bromsilber (Ag Br) und Bromglycocollsäure, $C_4H_3BrO_6$.

Chloressigsäuren.

Die Chloressigsäuren entstehen bei Einwirkung von Chlor auf Essigsäure langsam im Tageslicht, leicht im Sonnenlicht; die Gegenwart von Jod beschleunigt die Bildung der Chloressigsäuren wesentlich (H. Müller, vergl. S. 892).

Monochloressigsäure.

Formel: $C_4H_3ClO_4$ oder $HO . C_4H_2ClO_3$. Von Leblanc[1]) entdeckt, später von R. Hoffmann[2]) genauer untersucht. Sie bildet sich bei Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Essigsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslicht langsam, leichter bei höherer Temperatur oder im Sonnenlicht, im letzteren Fall wenn nicht Ueberschuss von Chlor vorhanden ist. Zur Darstellung dieser Säure wird trockenes Chlorgas in einem raschen Strom durch Essigsäurehydrat geleitet, während dieses in einer tubulirten Retorte constant auf 120° C. (durch ein Bad von gesättigter Chilisalpeterlösung) erwärmt wird, während die Säure zugleich von den directen oder von den durch einen Spiegel reflectirten Sonnenstrahlen getroffen wird. Das Chlorgas wird bei directem Sonnenlicht hier am Anfang schnell, später langsamer absorbirt; bei Anwendung von 1 Pfd. Essigsäure erfordert bei hellem Sonnenlicht die Zersetzung etwa 15 Stunden, bei Tageslicht doppelt so viel Zeit. Das Product enthält Essigsäure neben verschiedenen Chloressigsäuren und freiem Chlor; das letzte wird zuerst durch einen Strom von trockener Luft ausgetrieben, worauf die Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen wird; unter 130° C. geht Essigsäure über, das zwischen 130° und 190° C. erhaltene Destillat wird wiederholt fractionirt, bis man eine zwischen 185° und 187° C. siedende Flüssigkeit erhält, die dann mehr oder weniger schnell erstarrt; man presst die Krystallmasse zwischen Papier ab, und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkalk; man destillirt sie dann nochmals unter Beseitigung des ersten und des letzten Theils des Destillats als unreiner (R. Hoffmann).

Man kann die Monochloressigsäure auch ohne Hülfe des Sonnenlichtes darstellen, wenn man Jod in Essigsäurehydrat löst, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, und dann einen raschen Strom von Chlorgas einleitet, es bildet sich hier leicht im Tageslicht und selbst im Dunkeln Chloressigsäure; bei Ueberschuss von Chlor auch Bi- und Trichloressigsäure; durch fractionirte Destillation in der oben angegebenen Weise erhält man reine Monochloressigsäure (Hugo Müller[3]).

Die Monochloressigsäure bildet nadelförmige Krystalle oder rhombische Tafeln, sie schmecken sauer, riechen in der Kälte kaum, beim Erhitzen bis zum Verdampfen aber reizend und erstickend; sie zieht an der Luft leicht Wasser an und zerfliesst, und löst sich in wenig Was-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 212; s. auch Bd. I, S. 95.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 1.
[3]) Erlenmeyer's Zeitschrift 1862, S. 102.

ser unter Temperaturerniedrigung; die Krystalle schmelzen bei 62° C., enthalten sie Essigsäurehydrat beigemengt, so bleiben sie in der Röhre weit unter dem Erstarrungspunkt flüssig, die Masse krystallisirt aber dann beim Berühren; die geschmolzene Säure hat bei 75° C. ein specif. Gewicht von 1,39 (gegen Wasser von 75° C.). Die Chloressigsäure siedet bei 185° C.; längere Zeit bis nahe zum Siedpunkt erhitzt, sublimirt sie in langen spiessigen Krystallen. Wird die Säure auf die Haut gebracht, so zerstört sie die Epidermis und zieht selbst leicht Blasen.

Chlor verwandelt die Monochloressigsäure bei Einwirkung im Sonnenlicht, oder bei Gegenwart von Jod, in Bi- und Trichloressigsäure. Brom scheint nicht einzuwirken. Kaliumamalgam reducirt die Chloressigsäure zu Essigsäurehydrat, das aber zum Theil sogleich weiter zersetzt wird. Durch Kochen mit den Alkalien, auch mit Ammoniak, Kalk oder Baryt wird die Chloressigsäure zerlegt, es entsteht Chlormetall, neben anderen nicht näher untersuchten Producten; Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure oder Essigsäure soll hierbei nicht entstehen.

Die Monochloressigsäure verbindet sich mit den Basen und zerlegt auch die kohlensauren Salze; die so dargestellten monochloressigsauren Salze sind leicht löslich und krystallisirbar, sie sind hauptsächlich von R. Hoffmann untersucht.

Monochloressigsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_4H_2ClO_3$, entsteht bei Einwirkung von Chloracetoxylchlorid auf Alkohol unter sehr heftiger Erwärmung, weshalb man das Gemenge abkühlt; das Product wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack, schwerer als Wasser, und löslich darin, es siedet bei 143° C., die Dampfdichte ist 4,6 (berechnet 4,2), es brennt mit glänzender grün gesäumter Flamme; Ammoniak giebt damit Alkohol und Monochloracetamid; Kalilauge zersetzt es, wobei das zuerst entstehende chloressigsaure Kali sogleich weiter zerfällt.

Monochloressigsaures Ammoniumoxyd ist sehr leicht löslich und zerfliesst äusserst leicht an der Luft; es zersetzt sich leicht unter Bildung von Salmiak.

Monochloressigsaurer Baryt, $BaO.C_4H_2ClO_3 + 2HO$, bildet rhombische Prismen; es krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung zum grössten Theil heraus; es zersetzt sich beim Abdampfen der Lösung wenig.

Monochloressigsaures Kali, neutrales, $KO.C_4H_2ClO_3 + 3HO$, schiesst aus einer im Vacuum zur Syrupsdicke eingedampften Lösung in dünnen farblosen Blättchen an, die zwischen Papier abgepresst werden. Es zerfliesst nicht an der Luft; das Krystallwasser geht bei 100° C. nicht fort; bei stärkerem Erhitzen wird das Salz zersetzt.

Das saure Salz, $KO.C_4H_2ClO_3 + HO.C_4H_2ClO_3$ scheidet sich ab, wenn man die concentrirte Lösung des neutralen Salzes mit der hinreichenden Menge freier Säure versetzt. Es bildet kleine glänzende weisse Krystallschuppen; es löst sich schwerer in Wasser als das neutrale Salz; beim Erhitzen geht ein Theil der Säure unzersetzt fort.

Monochloressigsaures Silberoxyd: $AgO.C_4H_2ClO_3$. Es scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung in kleinen perlmutterglänzenden Schüppchen ab, die sich schwer in kaltem, leichter in

heissem Wasser lösen; das Salz zersetzt sich am Licht unter Bildung von Chlorsilber; bei 110° bis 120° C. zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung; es zeigt sich der Geruch der Chloressigsäure, während Chlorsilber mit etwas metallischem Silber zurückbleibt.

Dichloressigsäure.

Diese Säure entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Monochloressigsäure im Sonnenlicht oder bei Gegenwart von freiem Jod (H. Müller). Die Säure ist noch nicht für sich dargestellt. Sie bildet mit Ammoniak wahrscheinlich die dem Chloroform analoge Verbindung: $C_2 H_2 Cl_2$ (H. Müller).

Trichloressigsäure.

Diese Säure entsteht aus den vorigen Producten bei Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Chlor (s. Bd. I, S. 101).

Monojodessigsäure.

Jodessigsäure, Jodacetoxylsäure, Jodacetylsäure. Von Perkin und Duppa[1]) (1859) entdeckt. Formel: $C_4 H_3 I O_4 = HO . C_4 H_2 I O_3$. Bildet sich bei Einwirkung eines Jod- oder Chlormetalls auf Bromessigsäure (Perkin und Duppa), so wie bei Einwirkung von Chlor auf Essigsäure mit viel Jod (H. Müller). Wird 1 Thl. monobromessigsaures Aethyl in 3 Thln. Alkohol gelöst und mit Jodkalium versetzt, bei 40° bis 50° C. im Dunkeln digerirt, so bildet sich Jodessigsäure, Aether und Bromkalium, welches sich abscheidet; die Lösung von jodessigsaurem Aether wird mit Barytwasser gekocht, das Filtrat durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, und so der reine jodessigsaure Baryt krystallisirt erhalten, der dann in Wasser gelöst und durch vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure zersetzt wird. Beim Verdampfen im Vacuum erhält man die Jodessigsäure in rhombischen Tafeln; sie sind nicht zerfliesslich, schmelzen bei 82° C., wobei aber schon die Säure sich durch theilweise Zersetzung roth färbt; bei stärkerm Erhitzen wird sie vollständig zersetzt; mit Silberoxyd gekocht, giebt sie Jodsilber und Glycolsäure.

Jodessigsaures Aethyloxyd ist eine ölige Flüssigkeit; es riecht stark reizend, ist schwerer als Wasser und zersetzt sich leicht am Licht unter Abscheidung von Jod.

Jodessigsaures Ammoniumoxyd und Kali sind sehr leicht lösliche, aber nicht zerfliessliche Salze.

Jodessigsaures Amyloxyd verhält sich ganz ähnlich der Aethylverbindung.

Jodessigsaurer Baryt: $BaO . C_4 H_2 I O_3$, ist krystallisirbar, ziemlich leicht löslich in Wasser, aus welcher Lösung er durch Alkohol gefällt wird.

Jodessigsaures Bleioxyd krystallisirt in vierseitigen Prismen; es zerfällt sehr leicht in Jodblei und Glycolsäure.

Dijodessigsäure.

Bijodacetoxylsäure, Dijodacetylsäure. Von Perkin

[1]) Compt. rend. T. XLIX, p. 93; Phil. Mag. [4.] Vol. XVIII, p. 54; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 125; Chem. Centralbl. 1859, S. 721.

und Duppa[1]) (1860) dargestellt. Formel: $C_4H_2I_2O_4$ oder $HO.C_4HI_2O_3$. Dibromessigsaures Aethyl (1 Aeq.) in alkoholischer Lösung mit (2 Aeq.) Jodkalium erwärmt, in analoger Weise wie bei der Jodessigsäure beschrieben, giebt Bromkalium und Dijodessigsäure-Aether, der in alkoholischer Lösung mit etwas Kalkmilch versetzt wird, worauf das Filtrat eingedampft und vorsichtig mit Salzsäure zersetzt wird. Die Dijodessigsäure scheidet sich als ein schweres gelbes Oel ab, das nach einiger Zeit zu einer Masse von schwefelgelben Rhomboëdern erstarrt. Die Säure schmeckt schwach sauer, hintennach metallisch, riecht schwach nach Jod, ist wenig löslich in Wasser, verflüchtigt sich allmälig an der Luft, schmilzt beim Erhitzen und wird, stärker erhitzt, zersetzt unter theilweiser Verflüchtigung. Sie wirkt nicht ätzend auf die Haut, wie die Bromessigsäure.

Die dijodessigsauren Salze sind schwach gelblich und krystallisirbar, zum Theil luftbeständig.

Dijodessigsaures Aethyloxyd wird durch Zersetzung von Dibromessigsäure-Aether mit Jodkalium erhalten, ist eine gelbliche Flüssigkeit von beissend brennendem Geschmack, sie greift Augen und Nase heftig an, löst sich kaum etwas in Wasser; durch Ammoniak wird sie rasch zersetzt und Dijodacetamid gebildet.

Dijodessigsaurer Baryt, $BaO.C_4HI_2O_3$, krystallisirt in grossen blassgelben Rhomboëdern, ist wenig löslich in Wasser und entwickelt beim Erhitzen Jod.

Dijodessigsaures Bleioxyd, $PbO.C_4HI_2O_3$, wird durch Versetzen des Natronsalzes mit essigsaurem Blei in verdünnten Lösungen als ein krystallinischer Niederschlag erhalten, der blassgelb und in Wasser fast unlöslich ist.

Dijodessigsaures Kali ist zerfliesslich, wie auch das Natronsalz.

Dijodessigsaurer Kalk krystallisirt in seidenartigen gelben Nadeln; beim Erhitzen entwickelt es Jod.

Dijodessigsaures Silberoxyd, $AgO.C_4HI_2O_3$, wird durch Fällen des Natronsalzes mit salpetersaurem Silber in verdünnten Lösungen als gelbes krystallinisches Pulver erhalten; beim Kochen mit Wasser giebt das Salz Jodsilber und Jodglycolsäure; trocken erhitzt, verpufft es schwach unter Verflüchtigung der Hälfte des Jods.

Essigschwefelsäure.

Sulfoessigsäure, Sulfacetoxylsäure, Sulfacetylsäure. Gepaarte zweibasische Säure, von Melsens[2]) (1842) entdeckt. Formel: $C_4H_4O_4S_2O_6$ oder $2HO.C_4H_2O_2S_2O_6$ oder $2HO.C_4H_2SO_2O_3.SO_3$. Berzelius nahm ein halb so grosses Atomgewicht an, bezeichnete die Säure als einbasisch und nannte sie Formyloxydschwefelsäure; er gab ihr die Formel $HO.C_2HO.SO_3$ [3]).

Diese Säure bildet sich bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid

---

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. XIII, p. 1; Compt. rend. T. L, p. 1155; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 351; Chem. Centralbl. 1860, S. 831.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 294; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 275; Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 71.

[3]) Berzelius meint, dass diese Sulfosäure als $2(HO.SO_3) + C_4H_2O_2$ betrachtet, auch als Tartryl- oder Succinylschwefelsäure bezeichnet werden könne (Berzelius' Jahresber. Bd. XXV, S. 426).

auf Essigsäurehydrat; sie entsteht ferner bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Essigsäure und auch auf Acetamid (hier neben Methionsäure, Buckton und Hofmann).

Am besten stellt man die Essigschwefelsäure dar durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Essigsäure. Man leitet die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure unter Abkühlung in Essigsäurehydrat, oder trägt 1 Thl. der ersteren ganz langsam unter Vermeidung von Erhitzung in 4 bis 5 Thle. Essigsäurehydrat; das Product der Einwirkung wird einige Tage auf 60^0 bis 75^0 C. erwärmt, wobei es bräunlich wird, ohne dass aber eine merkbare Gasentwickelung eintritt. Man verdünnt mit viel Wasser, und sättigt die Lösung dann unter Erhitzen mit kohlensaurem Baryt oder Bleiweiss, filtrirt die siedende Flüssigkeit, worauf sich beim Erkalten essigschwefelsaures Salz abscheidet, während essigsaures Salz und einige färbende Körper in der Lösung bleiben. Das reine Barytsalz wird durch Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt; das saure Filtrat giebt im Vacuum abgedampft eine syrupartige Masse, die später krystallinisch erstarrt zu durchsichtigen Nadeln oder in seideglänzenden Massen.

Die syrupartige Essigschwefelsäure enthält 4 Aeq., die krystallisirte 3 Aeq. Wasser; diese verlieren im Vacuum über wasserfreier Phosphorsäure noch 2 Aeq. Wasser. Die Säure schmeckt sehr sauer, ähnlich der Weinsäure, sie ist zerfliesslich. Die trockene Säure schmilzt bei 62^0 C. und gesteht beim Erkalten krystallinisch; bei 160^0 C. fängt sie an sich zu zersetzen und zeigt dabei den Geruch nach Caramel; bei 200^0 C. verkohlt sie. Die verdünnte wässerige Lösung der Essigschwefelsäure lässt sich ohne Zersetzung zum Sieden erhitzen; sie kann in einer verschlossenen Glasröhre sogar auf 160^0 C. einige Stunden erhitzt werden, ohne dass sich freie Schwefelsäure bildet, wenn auch der Geruch schon etwas brenzlich geworden ist; beim Abdampfen der wässerigen Lösung in der Wärme an der Luft zersetzt die Säure sich unter Bräunung.

Die Essigschwefelsäure ist eine starke Säure, sie röthet stark das Lackmus, sie ist zweibasisch, ihre neutralen Salze sind daher $2RO.C_4H_2O_2S_2O_6$; saure Salze sind noch nicht dargestellt. Die Salze lassen sich leichter direct darstellen, als durch Zersetzung der kohlensauren Salze; die freie Säure fällt nicht die Eisenoxyd- und Oxydulsalze, neutrales essigsaures Blei, Kalksalze, Quecksilberchlorid und Silbernitrat; eine concentrirte Lösung der freien Säure fällt die Barytsalze nicht sogleich, nach einiger Zeit scheidet sich krystallinisches Salz ab. Die essigschwefelsauren Salze sind meistens unlöslich in Weingeist und ihre wässerige Lösung wird daher durch Alkohol gefällt. Durch Erhitzen werden die trockenen Salze meistens erst bei ziemlich hoher Temperatur zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sich unter Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure.

Essigschwefelsaurer Baryt, $2BaO.C_4H_2O_2S_2O_6 + 3HO$, wird durch Verdampfen der wässerigen Auflösung in kleinen undurchsichtigen Krystallen erhalten, die sich in Krystallrinden oder als perlmutterglänzendes Krystallpulver abscheiden.

Beim Erkalten einer siedend gesättigten Lösung krystallisirt das Salz $2BaO.C_4H_2O_2S_2O_6 + 2HO$ in schuppigen Krystallen. Das Barytsalz löst sich, einmal krystallisirt, nur schwierig und langsam in

Wasser, bis 150° C. erhitzt, enthält es noch 1 Aeq. Wasser, welches erst bei 250° C. fortgeht, ohne dass das Salz sich weiter zersetzt.

Essigschwefelsaures Bleioxyd, $2PbO.C_3H_2O_2S_2O_6 + 2HO$, bildet kleine kurze durchsichtige strahlenförmig vereinigte Krystallnadeln, oder zu warzenförmigen undurchsichtigen Massen vereinigte luftbeständige Nadeln. Das Salz verliert bei 130° C. sein Krystallwasser, bei 200° C. fängt es an sich zu zersetzen.

Essigschwefelsaures Kali, $2KO.C_4H_2O_2S_2O_6 + 2HO$, scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung in kleinen harten leicht pulverisirbaren Krystallen.

Essigschwefelsaures Silberoxyd, $2AgO.C_4H_2O_2S_2O_6 + 2HO$, bildet sich beim Digeriren der reinen Säure in wässeriger Lösung mit nicht zu viel Silberoxyd und Abdampfen. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung [1]) krystallisirt das Salz in durchsichtigen plattgedrückten zweiseitig zugespitzten Prismen, zuweilen mit perlmutterglänzenden Blättchen gemengt; das Salz schwärzt sich am Licht langsam, es löst sich in Wasser; das Salz verliert langsam an der Luft, schneller bei 100° C., 2 Aeq. Krystallwasser. Beim starken Erhitzen wird es zersetzt.

Die wässerige Lösung des neutralen Silbersalzes löst beim Kochen noch Silberoxyd auf und nimmt dann alkalische Reaction an; lässt man die Lösung dann erkalten, so scheidet sich neben den gewöhnlichen Krystallen ein schwarzes Pulver ab.

Wird das essigschwefelsaure Silber in absolutem Alkohol vertheilt durch Chlorwasserstoffgas zersetzt, so fällt Chlorsilber nieder und das Filtrat giebt beim Abdampfen eine saure syrupartige Flüssigkeit, saures essigschwefelsaures Aethyloxyd oder Aetheressigschwefelsäure, die sich mit Basen verbindet und mit Silberoxyd ein krystallisirbares Salz giebt (s. Aetheressigschwefelsäure Bd. I, S. 217).

Fe.

Essigsäure, oxydirte, nannte Saladin [2]) eine nach seiner Angabe in ranzigen Fetten, in den ätherischen Oelen und Balsamen enthaltene flüchtige Säure, die aber nicht näher untersucht ist, daher ihre Eigenthümlichkeit unerwiesen ist. *Fe.*

Essigsäure, versüsste, d. i. Essigätherweingeist, mit Weingeist verdünnter Essigäther (s. S. 912).

Essigsäureanhydrid, Wasserfreie Essigsäure oder Acetoxylsäure. Von Gerhardt [3]) (1852) entdeckt. Formel: $C_4H_3O_3$, richtiger: $C_8H_6O_6$ oder $C_4H_3O_3 . C_4H_3O_3 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\} O_2$. Sie bildet sich bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Phosphorperchlorid, oder von Schwefelchlorür oder Benzoylchlorid, oder direct von Acetoxylchlorid auf überschüssiges essigsaures Alkali.

---

[1]) Nach Melsens enthält die Mutterlauge noch ein Salz, welches sich beim weiteren Abdampfen zuletzt in kleinen durchsichtigen Krystallen absetzt, welche Rinden bilden, die fest an den Wandungen des Gefässes hängen; ihre empirische Zusammensetzung ist $2AgO.C_2H_2S_4O_{10}$, d.i. disulfometholsaures oder methionsaures Salz (Buckton u. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 138).

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 326; Journ. de chim. méd. (1832) T. VIII, p. 325. — [3]) Compt. rend. T. XXXIV, p. 755; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 311.

Man stellt die wasserfreie Essigsäure am besten so dar, dass man 1 Thl. Phosphoroxychlorid tropfenweise auf 2 Thle. wasserfreies essigsaures Kali bringt und die grösstentheils hier schon ohne äussere Erwärmung übergehende Flüssigkeit (ein Gemenge von Essigsäure mit Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid) so oft über neue Mengen essigsauren Kalis destillirt, bis das Destillat, mit Wasser zusammengebracht, keine Salzsäure mehr giebt. Da hierbei das Essigsäureanhydrid mit essigsaurem Kali eine erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur sich zersetzende Verbindung giebt, so muss man hinreichend erhitzen. Zuletzt wird das Destillat rectificirt, wo die bei 138° C. übergehende Flüssigkeit für sich als rein aufgefangen wird, während die unter dieser Temperatur destillirende Flüssigkeit noch unrein ist.

Die Bildung des Anhydrids aus essigsaurem Kali erfolgt in zwei Perioden; zuerst bildet sich Kaliphosphat und Acetoxylchlorür: $3(KO.C_4H_3O_3) + PO_2Cl_3 = 3KO.PO_5 + 3(C_4H_3O_2Cl)$. Bei Einwirkung des Acetoxylchlorürs auf neue Mengen essigsaures Kali entsteht dann: $3(KO.C_4H_3O_3) + 3(C_4H_3O_2Cl) = 3KCl. + 3C_8H_6O_6$.

Das Anhydrid lässt sich auch aus essigsaurem Kali und Phosphorchlorid, PCl_3, darstellen (1 Thl. Chlorid auf etwas mehr als 2 Thle. essigsaures Kali), es geht hier zuerst auch hauptsächlich Acetoxylchlorid, bei weiterem Erhitzen wasserfreie Essigsäure über, die durch Rectification über essigsaures Salz sich reinigen lässt; der Process ist hier folgender: $3(KO.C_4H_3O_3) + PCl_3 = 2(C_4H_3O_2Cl) + C_4H_3O_3 + KCl + 2KO.PO_3$. Das Acetoxylchlorid wirkt dann wie angegeben auf neue Mengen von essigsaurem Kali.

Das Essigsäureanhydrid lässt sich endlich durch Zersetzen von essigsaurem Kali mittelst Benzoylchlorid darstellen, es bildet sich hier zuerst Benzoësäure-Essigsäure, welche dann bei weiterem Erhitzen zerfällt in wasserfreie Benzoësäure und wasserfreie Essigsäure.

Die wasserfreie Essigsäure ist eine farblose leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von starkem Geruch, der Essigsäure ähnlich aber intensiver riechend, zugleich an den Geruch der Weissdornblüthen erinnernd; sie hat ein specif. Gewicht von 1,0969 bei 0° C., 1,0799 bei 15° C. (Kopp), 1,0793 bei 15° C. (Mendelejeff); ihre Ausdehnung beträgt, nach Kopp, zwischen 12° und 94° C.

$V = 1 + 0{,}00105307\,t + 0{,}0000018389\,t^2 + 0{,}00000000079165\,t^3$.

Sie lässt sich mit Wasser nicht mischen, verbindet sich aber allmälig damit, sie siedet bei 137,5° C.; das specif. Gewicht des Dampfes, der die Augen stark reizt, ist 3,47 (berechnet 3,52). Die wasserfreie Essigsäure löst trockenes essigsaures Kali, damit wasserfreies saures Salz bildend, $= KO.2C_4H_3O_3$, das in langen farblosen Nadeln krystallisirt, die an der Luft zerfliessen, sich leicht in Wasser lösen, und beim Erhitzen sich zersetzen in neutrales Salz und freies Säureanhydrid.

Die wasserfreie Essigsäure geht schon in Berührung mit feuchter Luft allmälig in Essigsäurehydrat über. Trockenes Chlorgas in auf 100° C. erwärmtes Essigsäureanhydrid geleitet, giebt Acetoxylchlorür und Monochloressigsäure (Gal [1]). Essigsäureanhydrid wirkt auf Phosphorchlorid (PCl_3) bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; werden beide Flüssigkeiten in einem zugeschmolzenen Glasrohre erwärmt, so trübt sie sich bei 65° C., gegen 80° C. wird sie gelblich, und es schei-

[1]) Compt. rend. T. LIV, p. 570.

det sich feste phosphorige Säure ab, während sich andererseits Acetoxylchlorür bildet; $3\ C_8 H_6 O_6 + 2\ P Cl_3 = 6\ (C_4 H_3 O_2 Cl) + 2\ P O_3$ (Béchamp).

Phosphorsuperchlorid giebt mit Essigsäureanhydrid Chloracetyl und Phosphoroxychlorid, Salzsäure bildet sich aber nicht.

Phosphorpersulfid wirkt nicht in der Kälte, aber leicht in der Wärme auf Essigsäureanhydrid, es bildet sich Phosphorsäure und Thiacetsäureanhydrid von Kekulé, d.i. Acetoxylsulfid, $C_8 H_6 O_4 . S_2$ (s. Bd. I, S. 93).

Rauchende Schwefelsäure erhitzt sich mit wasserfreier Essigsäure, es entweicht Kohlensäure, und im Rückstande bleibt eine gepaarte nicht näher untersuchte Schwefelsäure, deren Bleisalz amorph ist.

Kalium wirkt lebhaft auf Essigsäureanhydrid ein, es entwickelt sich ein nicht brennbares Gas, und nach und nach scheidet sich reichlich krystallinisches wasserfreies essigsaures Kali ab, während sich zugleich eine angenehm ätherartig, ähnlich wie Essigäther riechende, wie es scheint in Wasser lösliche Substanz bildet, die sich bei Sättigung der Säure mit kohlensaurem Natron als ölartige Flüssigkeit abscheidet, deren Eigenschaften und Zusammensetzung nicht näher ermittelt sind.

Fein granulirtes Zink zersetzt die wasserfreie Essigsäure erst beim Erwärmen; es entweicht Wasserstoffgas, welches den angenehmen ätherartigen Geruch hat, wie das bei der Zersetzung durch Kalium sich bildende Product.

Kaliumamid auf Essigsäureanhydrid mit Aether gemengt einwirkend bildet Acetamid (Baumert u. Landolt[1]).

Mit Ammoniak oder Anilin bildet das Anhydrid leicht Acetamid oder Acetanilid.

Wird Cyansäureäther mit Essigsäureanhydrid zu etwa gleichen Volumen in einer verschlossenen Glasröhre auf 180° C. erhitzt, so bildet sich Kohlensäure und sogenanntes Aethyldiacetamid:

$$\underbrace{C_4 H_5 O . C_2 NO}_{\text{Cyansäure-äthyloxyd}} + \underbrace{C_8 H_6 O_6}_{\text{Essigsäure-anhydrid}} = C_2 O_4 + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ C_4 H_3 O_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N.}_{\text{Aethyldiacetamid.}}$$

Wird wasserfreie Essigsäure mit wasserfreiem Chlorzink in einem zugeschmolzenen Glasrohre einige Zeit auf 100° C. erhitzt, so bildet sich Essigsäurehydrat und etwas Wasser neben einem nicht flüchtigen huminartigen Körper, dessen Zusammensetzung am einfachsten der Formel $C_4 H O$ entspricht (vielleicht $C_{40} H_{10} O_{10}$) (Bauer[2]).

Das Essigsäureanhydrid bildet mit anderen Anhydriden wasserfreie Doppelsäuren. Solche sind das Benzoë-Essigsäureanhydrid (s. Bd. II, 1, S. 845), das Cinnamyl-Essigsäureanhydrid (Bd. II, 3, S, 63), das Cumin-Essigsäureanhydrid (s. ebendas. S. 257), das Salicyl-Essigsäureanhydrid (s. Bd. VII, S. 91).

Essigsäureanhydrid verbindet sich mit Aldehyd beim Erhitzen eines Gemenges beider Körper im Oelbad auf 180° C., das Product wird destillirt, das zwischen 140° und 170° C. Uebergehende

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 9.
[2]) Ber. der Wien. Akad. Bd. XLIII, S. 709; Chem. Centralbl. 1862, S. 9.

mit heissem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Das flüssige ölige Product ist $C_{12} H_{10} O_8 = C_8 H_6 O_6 + C_4 H_4 O_2$, also dem Essigsäure-Glycoläther isomer; es riecht nach Zwiebel und Rauch, es siedet bei 169° C., wird aber bei wiederholter Rectification zersetzt. Diese Verbindung wird von Kalihydrat wie von Baryt bei Zusatz von Wasser gebräunt; sie reducirt Silbersalze (Geuther[1]).

Wasserfreie Essigsäure wirkt auf Acetal wie Essigsäurehydrat, Aldehyd und Essigäther bildend (s. S. 893).

Wasserfreie Essigsäure und unterchlorige Säure mischen sich bei niedriger Temperatur und verbinden sich beim Stehen zu essigsaurem Chlor, $C_4H_3O_4Cl$, isomer aber nicht identisch mit der Monochloressigsäure. Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, und bildet damit Essigsäurehydrat und unterchlorige Säure. Die Verbindung bleibt im Dunkeln und bei 0° C. unverändert; bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sie sich langsam, auf 100° C. erhitzt mit heftiger Detonation, wobei sich Essigsäureanhydrid, Chlorgas und Sauerstoffgas bilden.

Zink zersetzt die Verbindung langsam, unter Bildung von essigsaurem Zink und Chlorzink; Quecksilber zersetzt sie schon in der Kälte unter Bildung von essigsaurem Salz und Entwickelung von Chlorgas.

Schwefel löst sich in dem essigsauren Chlor unter Entwickelung von Chlorgas und schwefliger Säure, und im Rückstand findet sich Essigsäureanhydrid und Schwefel.

Brom löst sich in essigsaurem Chlor unter Abscheidung von Chlor; es entsteht ein flüssiges farbloses essigsaures Brom, das sich in einigen Stunden unter Explodiren zersetzt.

Jod zersetzt das essigsaure Chlor und essigsaure Brom, indem es sich darin löst und Chlor oder Brom abscheidet; das essigsaure Jod, $C_4 H_3 O_2 I$, der Monojodessigsäure isomer, ist ein weisser krystallinischer Körper, der beim Erwärmen über 100° C. sich mit Heftigkeit zersetzt in Jod, Kohlensäure und essigsaures Methyl. Wasser zersetzt die Verbindung unter Bildung von Essigsäurehydrat, Jodsäure und Abscheidung von Jod.

Alkohol zersetzt sie in ähnlicher Weise, wobei sich ausser den zuletzt genannten Producten noch essigsaures Aethyl bildet (Schützenberger[2]). *Fe.*

Essigsaure Salze. Acetoxylsaure oder acetylsaure Salze, *Acetates.* Die Essigsäure ist eine einbasische Säure; sie bildet neutrale Salze $RO . C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ R \end{matrix}\right\} O_2$; sie bildet dann mit den Alkalien zum Theil anderthalb- und zweifachsaure Salze, die ersteren $2 RO . HO . 3 C_4 H_3 O_3$, die letzteren $RO . HO . 2 C_4 H_3 O_3$; endlich bildet die Säure noch verschiedene basische Salze. Die Essigsäure verbindet sich mit den Basen unter Wärmeentwickelung; Favre und Silbermann[3]) haben das calorische Aequivalent der Essigsäure bestimmt, d. i. die Menge Wärme, welche frei wird, wenn 1 Atom Essigsäure sich mit 1 Atom Metalloxyd verbindet; sie fanden es:

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 249.

[2]) Compt. rend. T. LII, p. 135; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 114.

[3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 418; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 168.

Kali	13973	Manganoxydul	9982	Zinkoxyd	7720
Natron	13600	Nickeloxydul	9245	Kadmiumoxyd	7546
Ammoniumoxyd	12649	Kobaltoxydul	9272	Kupferoxyd	5264
Magnesia	12270	Eisenoxydul	8590		

Das reine essigsaure Hydrat zeigt merkwürdigerweise kaum saure Reactionen, während die mit etwas Wasser verdünnte Säure sich durchaus wie eine starke Säure verhält; das reine Hydrat röthet trockenes Lackmuspapier nicht, es zersetzt kohlensauren Kalk nicht und die kohlensauren Salze von Kali, Natron und Bleioxyd äusserst langsam, oder gar nicht wenn die Säure zuerst mit ihrem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols gemengt war; eine solche Lösung des Säurehydrats in absolutem Alkohol mischt sich mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali nicht und entwickelt keine Kohlensäure daraus. In wässeriger Lösung gehört die Essigsäure zu den stärkeren organischen Säuren; sie röthet Lackmus stark, verbindet sich direct mit den Basen und zersetzt mit Leichtigkeit die kohlensauren Salze vollständig; sie löst Metalle, welche bei Gegenwart von Säuren das Wasser zersetzen, wie Eisen, Zink, Zinn u. a., leicht unter Wasserstoffentwickelung und löst viele Metallsulfurete unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Viele Metalle oxydiren sich bei Gegenwart von Essigsäure leicht auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, und das so gebildete Oxyd verbindet sich dann mit Essigsäure. So verhalten sich Kupfer, Blei u. a. m.; man kann daher in solchen Metallgefässen wässerige Essigsäure wohl kochen und längere Zeit darin siedend erhalten, ohne dass eine merkbare Oxydation stattfindet, weil die Dämpfe des Wassers und der Säure die Luft abhalten; wenn aber die saure Flüssigkeit einige Zeit in solchen Gefässen steht, erfolgt Oxydation des Metalls durch den Sauerstoff der Luft, und Lösen des gebildeten Oxyds in der Essigsäure.

Man stellt die essigsauren Salze meistens durch Lösen der Metalloxyde oder ihrer kohlensauren Salze in wässeriger Essigsäure dar (s. unter Essig); bei einigen durch Lösen der Metalle für sich oder bei Zutritt und unter Mitwirkung der Luft. Die neutralen essigsauren Salze sind grösstentheils krystallisirbar; die Krystallformen vieler derselben sind von Rammelsberg[1]) und von Schabus[2]) genauer bestimmt; sie sind alle in Wasser, meistens auch in Alkohol löslich. Die neutralen Alkaliacetate reagiren schwach alkalisch. Von sauren essigsauren Salzen sind nur einige bekannt; sie reagiren sauer, sind löslich in Wasser und Alkohol. Einige schwere Metalloxyde, Bleioxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd u. a., geben mit Essigsäure basische zum Theil unlösliche Salze.

Die wässerigen Lösungen der essigsauren Salze verlieren beim Verdunsten an der Luft und leichter beim Erhitzen einen kleinen Theil der Essigsäure, besonders bei Berührung mit Kohlensäure; bei schwächeren Basen, wie Eisenoxyd, Thonerde u. a., geht bei fortgesetztem Kochen oder Erhitzen mit den Wasserdämpfen ein grösserer Theil der Essigsäure fort unter Bildung von basischem Salze. Die essigsauren Salze werden durch stärkere Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w., vollständig zersetzt, und selbst durch solche, die

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XC, S. 25; Jahresber. 1853, S. 437.
[2]) Krystallographische Untersuchungen. Wien 1855.

nicht stärker, aber nicht flüchtig sind, wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure u. s. w. Dagegen zersetzt die Essigsäure die Salze der weniger flüchtigen Fettsäuren, wie Buttersäure, Valeriansäure u. a.; ist Essigsäure, wie oft vorkommt, mit diesen Säuren gemengt, so wird durch theilweise Neutralisation mit Alkali zuerst die Essigsäure gebunden; war verhältnissmässig wenig Basis genommen, so wird bei der Destillation der Flüssigkeit alle Buttersäure u. s. w. neben etwas Essigsäure sich verflüchtigen, während saures essigsaures Alkali im Rückstande bleibt (Liebig).

Beim Erhitzen der trockenen essigsauren Salze findet eine Zersetzung statt, die nach der Natur der Base etwas verschieden ist. Bei der trockenen Destillation der essigsauren Alkalien und anderer Salze mit starken Basen wird die Essigsäure vollständig zersetzt und zerfällt hauptsächlich in Aceton und Kohlensäure: $2\,C_4H_3O_3 = C_6H_6O_2 + C_2O_4$. Die Kohlensäure bleibt zunächst mit der Base verbunden, entweicht aber je nach der Natur derselben bei höherer Temperatur, so dass zuletzt reines Metalloxyd zurückbleibt, so bei Magnesia, Bleioxyd u. s. w. Das durch trockene Destillation hier erhaltene rohe Aceton enthält nun theils wohl in Folge zu hoher Temperatur, theils als secundäre Zersetzungsproducte brenzliche Oele u. dergl.; diese fremden Producte sind theils dem Aceton beigemengt, theils finden sie sich in der darauf schwimmenden öligen Flüssigkeit; hier sind verschiedene Substanzen mit einander gemengt, deren specifisches Gewicht von 0,83 bis auf 1,00 steigt, und deren Siedpunkt von etwa 70° auf über 220° C. steigt; Fittig[1]) hat hieraus drei flüchtige Körper isolirt: das Methylaceton ($C_8H_8O_2$), das Aethylaceton ($C_{10}H_{10}O_2$) und das Dumasin ($C_{12}H_{10}O_2$); ausserdem sind noch verschiedene andere zusammengesetztere Körper darin enthalten, von 0,89 bis 1,00 specif. Gewicht, deren Siedpunkt etwa zwischen 130° und 230° C. liegt; diese Körper haben alle einen brenzlichen Geruch, lösen sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol; sie werden durch Chlor leicht zersetzt, geben mit Salpetersäure Oxalsäure, mit Salpetersäure und Schwefelsäure braune harzige Körper. Die essigsauren Salze mit schwachen Basen halten noch Wasser zurück und lassen beim Erhitzen dann alle Säure oder einen grossen Theil derselben unzersetzt entweichen; so giebt das Thonerdesalz fast nur wässerige Essigsäure; das Kupferoxydsalz giebt viel Essigsäurehydrat neben Aceton, brenzlichem Oele, Kohlensäure und anderen Producten.

Wird ein essigsaures Salz mit überschüssigem Alkali- oder Erdalkalihydrat gemengt erhitzt, so entweicht Methylen neben Kohlensäure (s. S. 893).

Bei der Electrolyse von essigsaurem Alkali bildet sich Methyl neben Kohlensäure und Wasserstoff (s. S. 890).

Chlorgas zersetzt die gelösten essigsauren Alkalien unter Bildung von saurem Salz und unterchlorigsaurer Säure neben Chlormetall. Salze, deren Basen sich leicht höher oxydiren, wie essigsaures Bleioxyd, geben mit Chlor freie Essigsäure, Chlorblei und Bleihyperoxyd (Williamson[2]).

Brom löst sich in wässerigem essigsauren Alkali unter Entfärbung, es scheint aber keine Zersetzung der Essigsäure stattzufinden.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 17; Bd. CXII, S. 309.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 143.

Chlor zersetzt die trockenen essigsauren Alkalien, die Producte sind noch nicht näher untersucht. Phosphoroxychlorid, Benzoylchlorid und Schwefelchlorür zersetzen essigsaure Alkalien, hauptsächlich Acetoxylchlorür oder Essigsäureanhydrid bildend; Cyanquecksilber bildet neben Aceton, Acetonitril und anderen Körpern eine eigenthümliche Base (s. S. 893).

Chlorjod, mit wasserfreiem essigsauren Natron zu gleichen Aequivalenten erwärmt, giebt Chlornatrium und essigsaures Jod, die sich nicht trennen lassen (Schützenberger).

Jodcyan, mit einem gleichen Aequivalent essigsaurem Silber schwach erhitzt, giebt geschmolzenes Jodsilber und ein Product, wahrscheinlich essigsaures Cyan, das beim stärkeren Erhitzen sich mit Explosion zersetzt. Dasselbe Product wird gemengt mit Cyanmethyl erhalten, wenn man Chloracetyl und cyansaures Silber auf einander einwirken lässt; aus diesem Gemenge ist das essigsaure Cyan aber auch noch nicht rein abgeschieden; es ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Geruch, siedet etwa bei 80° C., durch Wasser oder Alkohol wird es zersetzt unter Entwickelung von Kohlensäure (Schützenberger[1]).

Die essigsauren Salze zeigen manche charakteristische Eigenschaften, die neutralen Salze sind fast alle leicht in Wasser, meist auch in Alkohol löslich; nur salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul geben mit nicht zu verdünntem essigsauren Salz farblose schuppig krystallinische Niederschläge, die beim Kochen sich lösen, beim Erkalten aber wieder sich krystallinisch abscheiden.

Beim Kochen des Quecksilberoxydulsalzes scheidet sich meist etwas metallisches Quecksilber ab, indem sich zugleich Oxydsalz bildet; diese Zersetzung ist weniger bemerkbar bei Gegenwart von freier Essigsäure.

Mit verdünnter wässeriger Schwefelsäure erhitzt, geben die essigsauren Salze den charakteristischen Geruch der Essigsäure, und die Essigsäure lässt sich dadurch vollständig abscheiden; das saure Destillat hat dann die Eigenschaft, überschüssiges Bleioxyd mit alkalischer Reaction zu lösen. Wird ein essigsaures Salz mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure gemengt und erhitzt, so bildet sich Essigäther, leicht erkennbar durch den eigenthümlichen angenehmen Geruch. Wird ein neutrales essigsaures Salz mit Eisenchlorid gemengt, so ist die Flüssigkeit mehr oder weniger tief dunkelroth und giebt, hinreichend verdünnt, beim Kochen unlösliches basisch-essigsaures Eisenoxyd. Neutrales essigsaures Kali giebt, mit etwas arseniger Säure vermengt und in einer engen Glasröhre der trockenen Destillation unterworfen, das durch seinen penetranten starken und unangenehmen Geruch so ausgezeichnete und in so kleiner Menge erkennbare Kakodyloxyd (s. Bd. II, 1, S. 271). Um diese Reaction hervorzubringen, muss man essigsaures Alkali haben; hat man ein anderes Salz, so versetzt man es mit wässeriger Schwefelsäure, destillirt, neutralisirt das Destillat mit kohlensaurem Kali und verdampft zur Trockne, worauf das Salz dann mit Arsenik erhitzt wird.

Wenn die durch Destillation erhaltene Essigsäure mit frisch gefälltem kohlensauren Silberoxyd erhitzt, und die filtrirte heisse Flüssigkeit

[1]) Compt. rend. T. LIV, p. 154.

nach dem Eindampfen unter das Mikroskop gebracht wird, so wird das leicht krystallisirende Silberacetat dadurch und durch seine Krystallform leicht als essigsaures Salz erkannt.

Die essigsauren Salze haben am meisten Aehnlichkeit mit den ameisensauren; die Salze beider Säuren unterscheiden sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Silber- und Quecksilbersalze; weiter sind die Bleisalze beider Säuren unterschieden durch ihre Krystallform und dadurch, dass das ameisensaure Salz wasserfrei ist, sich erst in 36 bis 40 Thln. Wasser löst und in Alkohol unlöslich ist, während das krystallisirte essigsaure Bleioxyd Krystallwasser (3 Aeq.) enthält, sich in $1^1/_2$ Thln. Wasser und 8 Thln. starkem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur löst; durch das Verhalten gegen Alkohol lassen sich beide Salze auch leicht trennen.

Die Essigsäure hindert, wie Weinsäure u. a., das Fällen von Chromoxyd durch Alkalien.

Essigsaures Aethyloxyd, Essigäther, Essignaphta, Essigvinester von Gmelin, *Aether aceticus* s. *Naphta aceti*. Formel: $C_4H_5O \cdot C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Dieser Aether ward 1759 von Lauragais entdeckt und durch Einwirkung von Essigsäure auf Alkohol dargestellt; Scheele zeigte später, dass Zusatz von etwas Schwefelsäure die Aetherbildung befördere; Voigt in Erfurt nahm dann statt des Gemenges der freien Säuren unmittelbar das essigsaure Salz mit Schwefelsäure zur Gewinnung von Aether. Dumas und Boullay gaben zuerst die richtige Zusammensetzung des Aethers an; Mohr hat sich in neuerer Zeit mit Darstellung und Untersuchung desselben beschäftigt. Essigäther bildet sich direct aus Essigsäure und Alkohol, namentlich wenn die Säure im Moment ihrer Bildung mit Weingeist zusammenkommt; er entsteht daher auch, wenn Alkohol mit Chlor, Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure (s. unter Alkohol und Aldehyd), oder mit chloriger Säure zusammenkommt (Schiel), so wie bei der Einwirkung von Luft auf Alkohol in Berührung mit Platinschwarz (s. S. 885). Das Vorkommen des Essigäthers in verschiedenen Weinen und in dem daraus bereiteten Weingeist beruht auf solcher Bildung, die hier in der verdünnten Flüssigkeit aber nur sehr allmälig stattfindet.

Essigsäureanhydrid bildet mit Alkohol leicht Essigäther; Essigsäurehydrat und absoluter Alkohol bilden auch allmälig diesen Aether, langsamer bei Gegenwart von Wasser, leichter bei Gegenwart von starken Mineralsäuren, wie (10 bis 15 Proc.) Schwefelsäure u, a.; besonders in der Wärme bildet sich hier rasch Essigäther. Chlorarsen und Chlorzink wirken wie Mineralsäuren. Der Aether bildet sich auch, wenn essigsaure Salze bei Gegenwart von Alkohol mit überschüssiger Mineralsäure gemengt werden; selbst Kohlensäure bewirkt hier die Aetherbildung (Pelouze). Endlich wird der Essigäther auch durch Destillation von ätherschwefelsaurem und essigsaurem Kali erhalten, so wie durch doppelte Zersetzung von Jodäthyl mit verschiedenen essigsauren Salzen, namentlich den Salzen der Alkalien und Erdalkalien, wie Blei, Quecksilber und Silber (Schlagdenhauffen); und durch Erhitzen von Acetal mit Essigsäurehydrat (s. S. 893).

Man stellt nun den Essigäther gewöhnlich dar durch Behandeln von Essigsäure oder von essigsaurem Salz mit Alkohol und Schwefelsäure

Früher ward allgemein essigsaures Blei (Bleizucker) genommen, jetzt wendet man häufig essigsaures Natron oder wasserhaltende Essigsäure, das *Acidum aceticum* des Handels, an, da beide Fabrikate im Grossen von hinreichender Reinheit dargestellt werden. Von den zahlreichen Vorschriften zur Darstellung dieses Präparats geben wir nur einige.

Mit essigsaurem Blei stellt man den Aether dar, wenn man 16 Thle. Bleizucker durch Erhitzen vollkommen entwässert und dann ein erkaltetes Gemenge von $4^1/_2$ Thln. absolutem Alkohol mit 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure zusetzt. Ist der Alkohol wasserhaltend, so wird etwas mehr davon und zugleich etwas mehr Schwefelsäure genommen, um das Wasser zu binden. Auch mengt man zweckmässig dem Bleizucker 2 bis 3 Thle. trockenes schwefelsaures Natron zu, um dadurch die überschüssige Schwefelsäure zu binden und zugleich durch Zwischenlagerung des löslichen Natronsalzes das zu feste Ansetzen des schwefelsauren Bleies auf dem Boden der Retorte zu hindern.

Von essigsaurem Natron werden 12 Thle. wasserfreies Salz mit einem Gemenge von 13 Thln. Alkohol[1]) (von 95^0 Tr.) und 14 Thln. Schwefelsäure übergossen und destillirt. Oder wenn man krystallisirtes Salz verwendet, werden zu 10 Thln. desselben 6 Thle. Alkohol (von 88 bis 90 Proc. Tr.) und 15 Thle. Schwefelsäure genommen. Mitscherlich und Thénard nehmen 10 Thle. wasserfreies essigsaures Natron oder 12 Thle. trockenes essigsaures Kali und destilliren mit einem Gemenge von 8 Thln. absolutem Alkohol und 7 Thln. Schwefelsäurehydrat.

Statt essigsaures Salz zu nehmen, kann das *Acidum aceticum* des Handels (mit etwa 50 Proc. Gehalt an Essigsäurehydrat) genommen werden; 9 Thle. der Säure werden mit einem Gemenge von 8 Thln. Alkohol (90 Proc. Tr.) und 8 Thln. Schwefelsäurehydrat versetzt destillirt.

An und für sich muss es natürlich vortheilhafter sein, unmittelbar das essigsaure Salz mit Alkohol und Schwefelsäure zu destilliren, als zuerst die Essigsäure aus dem Salz darzustellen und erst in einer zweiten Destillation diese zu ätherificiren. Da die Essigsäure aber hinreichend stark und rein im Handel vorkommt, so wird sie dennoch zu diesem Zweck verwendet, indem sie den Vortheil gewährt, dass die Bildung und namentlich die Destillation des Aethers hier besonders leicht erfolgt, und dass kein Salzrückstand in der Retorte bleibt.

Zur Darstellung von Essigäther wird nun Alkohol und Schwefelsäure gemengt und dann zu dem essigsauren Salz oder der Essigsäure in einer Retorte oder einem Kolben gebracht, darauf nach Verbindung mit einem Kühlapparate über freiem Feuer oder im Sandbade abdestillirt, so lange eine ätherartige Flüssigkeit übergeht. Das Destillat enthält neben Essigäther noch Alkohol und auch etwas gewöhnlichen Aether, oft etwas freie Essigsäure und zuweilen schweflige Säure. Man schüttelt das Destillat mit etwas Kalkhydrat oder gebrannter Magnesia, oder auch mit ein wenig einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron, nimmt die nicht mehr sauer reagirende ätherische Flüssigkeit ab und schüttelt sie mit einer concentrirten wässerigen Lö-

---

[1]) Nach Mohr sollten 7 Thle. Alkohol von 94 Proc. hinreichend sein, man nimmt besser 8 bis 9 Thle. Alkohol von 88 bis 90 Proc. Tr.

sung von essigsaurem Kali oder Kochsalz, um den Alkohol aufzunehmen; der auf der Salzlösung schwimmende Aether wird nun über Chlorcalcium getrocknet und dann in einem trockenen Destillirapparate rectificirt. Das zuerst übergehende Destillat kann noch etwas gewöhnlichen Aether enthalten, der sich durch Erwärmen auf 40° C. verjagen lässt; später kommt reiner Essigäther. Nach Rump soll man nun allen Weingeist abscheiden, den entsäuerten Aether mit $^1/_4$ seines Gewichts Wasser schütteln, und diese Operation einige Male (3 oder 4 Mal) wiederholen, dann trocknen und rectificiren.

Der reine Essigäther ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von angenehmen ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack; sein specifisches Gewicht war von Thénard unzweifelhaft zu niedrig zu 0,866 angegeben; es ist von Kopp bei 0° = 0,9104, bei 16° C. = 0,892 gefunden; nach Mohr 0,906 bei 15° C. nach Pierre 0,9066 bei 0°, nach Marsson = 0,9055 bei 17° C.; der Aether dehnt sich beim Erwärmen zwischen 0° und 74° C. aus, so dass $V = 1 + 0{,}0012738\, t + 0{,}0000021914\, t^2 + 0{,}000000011797\, t^3$. Die specifische Wärme ist bei gleichem Gewicht = 0,401 (Regnault), 0,483 (Favre), 0,496 (zwischen 45° und 21° C. Kopp) gefunden; bei gleichem Volumen = 1,218 (Regnault), 1,176 (Buff). Der Siedpunkt bei 760mm Barometerstand ist nach Kopp 74,3°, nach Delffs 74°, nach Marsson 78°, nach Becker 77° C.; das specifische Gewicht des Dampfes ist 3,06 (Dumas und Boullay); die latente Dampfwärme 105,80 (Favre, Silbermann und Person) für die Gewichtseinheit, 582,0 für das Atomgewicht.

Nach den gewöhnlichen Angaben wird 1 Thl. Essigäther in 7 bis $7^1/_2$ Thln. destillirtem Wasser gelöst; Mohr hat gezeigt, dass dieses Resultat sich scheinbar ergiebt, wenn man Wasser mit überschüssigem Aether schüttelt, weil hier wasserhaltender Aether zurückbleibt. Wird dagegen der Aether so lange mit Wasser versetzt, bis er sich vollständig gelöst hat, so braucht 1 Thl. Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur 11,5 Thle. (11,7 Thle. nach Marsson, 12 Thle. nach Becker) Wasser; oder schüttelt man gleiche Volumina Wasser und Essigäther in einem graduirten Gefässe, so werden von 100 Vol. Wasser 20 bis 25 Vol. Aether gelöst, d. h. von 10 C.C. Essigäther und 10 C.C. Wasser bleiben 7,5 bis 8 C.C. Aether ungelöst. Der Essigäther löst hierbei $^1/_{34}$ bis $^1/_{30}$ seines Gewichts Wasser auf. Mit Alkohol und Aether lässt er sich in allen Verhältnissen mischen; er löst Phosphor, Schwefel, manche Harze, Oele und andere Körper. Der wasserfreie Essigäther löst in der Wärme Chlorcalcium und bildet beim Erkalten damit eine krystallinische Verbindung, die durch Zusatz von Wasser zersetzt wird (Liebig). Er verbindet sich auch mit Zinnchlorid (Lewy). Der reine Essigäther reagirt neutral; beim Eintrocknen auf Lackmuspapier zeigt sich in Folge von Zersetzung oft eine schwach saure Reaction.

Der Essigäther wird vielfach als Arzneimittel angewendet; er muss daher nach der Vorschrift der Pharmakopoe dargestellt sein. Der officielle Essigäther ist meistens nicht chemisch rein; er enthält gewöhnlich etwas Weingeist, gewöhnlichen Aether oder Wasser; da diese Beimengungen ein so verschiedenes specifisches Gewicht haben, so kann ein unreiner Essigäther, der Wasser und Weingeist oder Wasser und Aether enthält, möglicherweise das gleiche specifische Gewicht wie reiner Essigäther haben; ein Gehalt an Weingeist macht den Essigäther

in Wasser leichter löslich. Durch Waschen mit Lösungen von essigsaurem und kohlensaurem Kali, Chlornatrium u. s. w. wird der Weingeist entzogen. Wasserhaltender Essigäther wird durch Zersetzung leicht sauer. Am sichersten erfährt man die Reinheit des Essigäthers durch die Analyse, indem man eine gewogene Menge mit überschüssiger titrirter Natronlauge in einem geschlossenen Gefässe erhitzt, wobei leicht vollständige Zersetzung stattfindet; es bildet sich essigsaures Natron und Alkohol; durch Titriren mit titrirter Schwefelsäure erfährt man die Menge des freien Natrons, und dadurch die Menge der an Essigsäure gebundenen Base und die Menge dieser letzteren: 88 Thle. Essigäther geben 60 Thle. Essigsäurehydrat und sättigen 40 Thle. Natronhydrat; 100 Thle. Essigäther sättigen nach der Zersetzung 45,45 Thle. Natronhydrat.

Eine Auflösung von Essigäther in Weingeist ist der *Spiritus acetico-aethereus*, oder *Sp. aceti dulcificatus*, oder *Liquor anodynus vegetabilis Westendorfi*. Man stellt ihn durch Mischen von Essigäther mit Alkohol (1 Thl. Aether auf 3 Thle. Alkohol) dar, früher meistens durch Destillation von essigsaurem Salz mit Schwefelsäure und überschüssigem Alkohol.

Man mischt den Essigäther auch nicht selten in kleinen Mengen dem fuselfreien Korn- oder Kartoffelbranntwein bei, um diesem den Geruch von Weinbranntwein (Franzbranntwein) zu ertheilen, und ebenso versetzt man geringere Weine damit, um ihnen ein stärkeres Bouquet zu geben. Man stellt dazu den unreinen Essigäther im Grossen dar durch Destilliren des Gemisches aus kupfernen Blasen.

Verwandlungen des essigsauren Aethyloxyds. Der Essigäther verändert sich im reinen Zustande, wie es scheint, selbst bei Zutritt von Luft nicht. Bei Gegenwart von Wasser wird er nach und nach sauer durch Bildung von Essigsäurehydrat. An der Luft erhitzt, verbrennt er leicht.

Chlorgas wird reichlich von Essigäther absorbirt und wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch darauf ein, indem hier Chlor an die Stelle von Wasserstoff tritt; diese Einwirkung wird stärker bei Anwendung von Wärme und im directen Sonnenlicht. Es entstehen hier eine Reihe von Substitutionsproducten, welche, nach Malaguti [1]) und Leblanc [2]), die empirische Zusammensetzung haben $= C_8H_6Cl_2O_4$, $C_8H_5Cl_3O_4$, $C_8H_4Cl_4O_4$, $C_8H_3Cl_5O_4$, $C_8H_2Cl_6O_4$, $C_8HCl_7O_4$ und $C_8Cl_8O_4$. Nach Schillerup [3]) entstanden bei länger fortgesetzter Einwirkung von Chlor auf Essigäther im Tageslicht, zuletzt unter Erwärmen nur Gemenge von $C_8H_7ClO_4$, $C_8H_6Cl_2O_4$ und $C_8H_5Cl_3O_4$, d. i. ein Gemenge von Chloressigäther mit Bi- und Trichloressigäther, welches Gemenge zwischen 100° und 140° C. überdestillirte und sich wiederholt ohne Zersetzung überdestilliren liess, selbst durch oft wiederholte fractionirte Rectification aber nicht getrennt werden konnte. Daneben bildeten sich, nach Schillerup, noch Bichloracetal, $C_{12}H_{12}Cl_2O_4$, und Trichloracetal, $C_{12}H_{11}Cl_3O_4$, welche zwischen 175° und 185°C. überdestillirten, nach seiner Ansicht aber nur aus dem Essigäther beigemengtem Weingeist entstanden sind.

Die aus dem Essigäther selbst erhaltenen gechlorten Substanzen

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 367; [3.] T. XVI, p. 57. — [2]) Ibid. T. X, p. 197. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 129.

gaben bei der Einwirkung von Barythydrat, indem sie sich gelb färbten, Chloroform und Essigäther als flüchtige Körper, während im Rückstand Chlorbarium und ameisensaurer Baryt neben einer schwarzen theerartigen Substanz sich fand.

Malaguti und Leblanc glauben die verschiedenen Substitutionsproducte des Essigäthers getrennt zu haben. In diesen Producten ist zuerst offenbar der Wasserstoff des Aethyls durch Chlor substituirt, erst später hat sich dann Chloressigsäure gebildet; es ist aber bei den einzelnen Producten keineswegs auch nur mit einiger Sicherheit nachgewiesen, ob sie einfache Körper und nicht Gemenge enthielten, ebenso ist nicht bestimmt welcher Theil des Chlors der Säure und welcher dem Aethyl angehört, daher die rationelle Zusammensetzung dieser Substitutionsproducte durchaus dunkel ist. Wir behalten daher auch die empirischen Namen bei, welche die Anzahl der Aequivalente Chlor und der Essigsäure geben.

Das erste Product der Einwirkung, welches abgeschieden werden konnte, ist

Bichloressigäther, Chloressigäther von Malaguti, wahrscheinlich essigsaures Bichloräthyloxyd, $C_8 H_6 Cl_2 O_4 = C_4 H_3 Cl_2 O . C_4 H_3 O_3$ (polymer mit Acetoxylchlorid, $C_4 H_3 O_2 Cl$). Wenn Chlor bei Tageslicht nicht mehr auf Essigäther wirkt, so wird die Flüssigkeit erwärmt, um die flüchtigen Producte abzuscheiden, bis der Rückstand bei etwa 100° C. anfängt sich zu bräunen. Der saure Rückstand wird dann schnell mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet. Der so erhaltene Bichloressigäther ist eine klare Flüssigkeit, nach Essigsäure riechend, brennend pfefferartig schmeckend, von 1,3 specif. Gewicht. Dieser Körper wird über 110° C. gebräunt und zersetzt unter Entwickelung von Salzsäure; er lässt sich nicht destilliren; in Berührung mit Wasser und alkalischen Flüssigkeiten zerfällt er in Essigsäure und Salzsäure; in Alkohol gelöstes Kalihydrat bewirkt diese Zersetzung sogleich.

Wenn man Chlor auf Essigäther in der Wärme einwirken lässt, so entsteht, nach Schillerup, auch etwas Trichloressigäther. Nach Leblanc entstehen bei der Behandlung von Bichloressigäther mit Chlor je nach Temperatur, nach der Dauer der Einwirkung und Stärke des Lichts höhere Chlorüre, die hier nur kurz zu beschreiben sind, da es zweifelhaft ist, ob sie wirklich im reinen Zustande erhalten wurden.

Der Trichloressigäther, essigsaures Trichloräthyloxyd, $C_4 H_2 Cl_3 O . C_4 H_3 O_3$, ist vielleicht auch chloressigsaures Bichloräthyloxyd, $C_4 H_3 Cl_2 O . C_4 H_2 Cl O_3$ (isomer mit trichloracetoxylsaurem Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . C_4 Cl_3 O_3$, s. Bd. I, S. 104), wird in ähnlicher Weise wie der Bichloressigäther dargestellt und ist ein diesem ähnliches Oel. Es giebt aber mit Kali zerlegt neben einer durch Kalilauge nicht weiter zersetzbaren süssen ölartigen Flüssigkeit das zerfliessliche Kalisalz einer chlorhaltenden Säure.

Bei weiterer Einwirkung von Chlor auf Bichloressigäther entsteht Vierfach-, dann Fünffach- und auch Sechsfach-Chloressigäther, die noch nicht hinreichend von einander getrennt sind und über deren nähere Zusammensetzung man sehr verschiedene Ansichten haben kann; wahrscheinlich sind es Gemenge von verschiedenen Chloressigsäuren mit verschiedenen Chloräthyloxyden. Vierfach-Chloressigäther, $C_8 H_4 Cl_4 O_4$, kann Mono-, Di-, oder Trichloressigsäure ent-

halten neben einem Tri-, Di-, oder Monochloräthyl; es soll ein Oel von 1,48 specif. Gewicht bei 25° C. sein. So kann der Fünffach-Chloressigäther, $C_8 H_3 Cl_5 O_4$, und der Sechsfach-Chloressigäther, $C_8 H_2 Cl_6 O_4$ (ein Oel von 1,69 specif. Gewicht), Di- und Trichloressigsäure enthalten. Diese drei Verbindungen geben nämlich bei der Zersetzung mit Kali Gemenge von verschiedenen Chloressigsäuren, darunter auch Trichloressigsäure.

Siebenfach gechlorter Essigäther, $C_8 H Cl_7 O_4$, wahrscheinlich trichloressigsaures Tetrachloräthyl, $C_4 H Cl_4 O . C_4 Cl_3 O_3$ oder vielleicht dichloressigsaures Perchloräthyl, $C_4 Cl_5 O . C_4 H Cl_2 O_3$, soll Krystalle bilden (es wurde nur ein Mal erhalten), die sich in Wasser und Alkohol nicht lösen, unter 100° C. schmelzen und bei höherer Temperatur nicht unzersetzt destilliren.

Das letzte Product, welches sich bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor auf Essigäther im hellsten Sonnenlicht bildet neben etwas Chlorkohlenstoff, ist der Achtfach-Chloressigäther oder Perchloressigäther, trichloressigsaures Perchloräthyl, $C_4 Cl_5 O . C_4 Cl_3 O_3$ (polymer mit dem Trichloracetoxylchlorid und Chloraldehyd, $C_4 Cl_3 O_2 Cl$, s. Bd. 1, S. 99). Es ist ein farbloses Oel, durchdringend dem Chloral ähnlich riechend, brennend schmeckend, von 1,79 specif. Gewicht bei 25° C.; es röthet ganz trockenes Lackmuspapier nach einiger Zeit in Folge von Zersetzung, es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 245° C. Der Perchloressigäther verwandelt sich durch molekulare Umsetzung leicht in das polymere Trichloracetoxylchlorid, so beim Erhitzen auf etwa 400° C.; auch in Berührung mit Wasser und Alkohol, mit Kali und Ammoniak erleidet er diese Umwandlung und giebt dann die gleichen Reactionen wie diese (s. Bd. I, S. 99).

Bei fortgesetzter Einwirkung bildet der Perchloressigäther Chlorkohlenstoff, $C_2 Cl_3$, und Trichloracetoxylchlorid.

Chlorkalk und Aetzkalk gemengt, zersetzen unter Zusatz von Wasser den Essigäther unter Bildung von Chloroform (Schlagdenhauffen [1]).

Phosphorchlorid ($P Cl_3$) lässt sich mit Essigäther in allen Verhältnissen mischen; es findet selbst bei 100° C. keine Einwirkung statt; beim Erhitzen auf 160° und 180° C. in zugeschmolzenen Röhren bildet sich, nach Bechamp [2]), phosphorige Säure, Chloräthyl und Acetoxylchlorür: $3 (C_4 H_5 O . C_4 H_3 O_3) + 2 P Cl_3 = 3 C_4 H_5 Cl + 3 C_4 H_3 O_2 Cl$.

Säuren zersetzen den Aether schnell beim Erwärmen, es bilden sich Essigsäure und neue Aetherarten oder Alkohol, mit Salzsäure Chloräthyl, mit Salpetersäure salpetrigsaures Aethyl; mit Chromsäure bildet sich Aldehyd.

Kalium zersetzt den Essigäther unter starker Wärmeentwickelung; nach Löwig und Weidmann bildet sich hiebei eine weisse krystallinische Masse, die Essigäther, Aether-Kali und ein Kalisalz enthält, und dessen Säure sich wie acetylige Säure (s. Bd. I, S. 122) verhält.

Wasserfreies Kalihydrat wirkt auf wasserfreien Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; wässerige Kalilauge, noch leichter weingeistige, zerlegt ihn schnell in essigsaures Kali und Alkohol. Beim

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXXVI, p. 199.
[2]) Compt. rend. T. XLI, p. 23; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 79.

Erhitzen von Essigäther mit Natron-Kalk bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoff essigsaures Kali.

Wasserfreie Alkalien, Kalk oder Baryt für sich oder bei Gegenwart von absolutem Alkohol, zersetzen den Essigäther bei 250° C. vollständig; es entsteht essigsaures Salz, verbunden mit den Elementen des Aethyloxyds, das Product enthält aber kein freies Aethyl; wird das Product mit Wasser behandelt, so entsteht essigsaures Salz und freier Alkohol (Berthelot und Fleurien[1]).

Schwefelkalium, mit Essigäther in alkoholischer Lösung erhitzt, giebt Mercaptan und wahrscheinlich Schwefeläthyl (Schiff[2]).

Kaliumamid zersetzt den Essigäther unter Bildung von Essigsäure, Ammoniak und einer gelben harzartigen Substanz (Aldehydharz?). Landolt und Baumert[3]).

Aether-Natron in Lösung mit Essigäther versetzt, bildet sogleich einen gelben gelatinösen Niederschlag, wahrscheinlich eine Verbindung beider Körper, die sich sehr schnell zersetzt unter Abscheidung von krystallinischem essigsauren Natron (Beilstein[4]).

Essigsaures Ammoniumoxyd. 1. Neutrales Salz, $NH_4O.C_4H_3O_3$, wird erhalten durch Sättigen von geschmolzenem Essigsäurehydrat oder saurem essigsauren Ammoniak mit trockenem Ammoniakgas. Es ist eine weisse geruchlose Salzmasse von unangenehmem stechend salzigem Geschmack, leicht in Wasser und Alkohol löslich. Die wässerige Lösung, direct durch Sättigen von verdünnter Essigsäure mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak dargestellt (von etwa 1,035 specif. Gewicht), ist ein älteres, Minderer's Geist, *Spiritus Mindereri* s. *Liquor Ammonii acetici*, benanntes Arzneimittel. Die wässerige Lösung des neutralen essigsauren Ammoniaks verliert beim Abdampfen Ammoniak und wird sauer, zum Theil verflüchtigt sich auch Essigsäure und das Salz selbst mit den Wasserdämpfen; beim Abdampfen der Lösung im Vacuum erhielt Thomson das Salz in dünnen Säulen, die aber schwach sauer reagirten. Beim Stehen der Lösung bei Luftabschluss bildet sich durch Zusetzung von Essigsäure kohlensaures Ammoniak.

Die wässerige Lösung von essigsaurem Ammoniak löst manche in Wasser nicht lösliche Salze, so kohlensaures, schwefelsaures, oxalsaures und phosphorsaures Blei, schwefelsauren Kalk, kohlensauren Kalk u. a. m.

Das trockene Salz verliert, mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt oder mit Baryt schwach geglüht, 4 Aeq. Wasser und geht in Acetonitril oder Cyanmethyl, C_4H_3N oder C_2H_3Cy, über.

2. Saures Salz, $NH_4O.HO.2C_4H_3O_3$, bildet sich beim Erhitzen des neutralen Salzes, indem Ammoniak fortgeht. Man stellt es dar durch Erhitzen von gleichen Gewichtsmengen trockenem essigsauren Kali und Salmiak; es entweicht Ammoniak, während das saure Salz als eine schwere dicke Flüssigkeit überdestillirt, die in der Vorlage zu einer strahlig krystallinischen farblosen Masse erstarrt. Es schmilzt bei 76° C. und lässt sich bei 120° C. unverändert sublimiren. Es reagirt sauer, wird von Wasser und Alkohol sehr leicht aufgelöst und zerfliesst an feuchter Luft. Aus der in der Wärme gesättigten wässerigen Auflösung scheidet es sich beim Erkalten in langen nadelförmigen Krystallen aus.

---

[1]) Compt. rend. T. LI, p. 1020; Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-Bd. I, S. 272. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVIII, S. 90. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 11. — [4]) Ebendas. Bd. CXII, S. 121.

Essigsaures Amyloxyd, Essig-Amyläther, Essig-Mylester, $C_{10}H_{11}O . C_4H_3O_3$ ($C_{14}H_{14}O_4$, isomer mit valeriansaurem Aethyl, propionsaurem Butyl u. a., so wie mit Oenanthylsäure). Von Cahours[1]) (1840) dargestellt; bildet sich bei Einwirkung von Essigsäure auf Amylalkohol, leicht bei Gegenwart von Schwefelsäure. Man erhält diesen Aether durch Mischen von einem Gewichtstheil Fuselöl und 1 Thl. Essigsäure (Eisessig), welchem Gemenge man allmälig $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure hinzusetzt; man erwärmt einige Stunden im Wasserbade, wonach besonders auf Zusatz von etwas Wasser sich rohes essigsaures Amyloxyd abscheidet. Man kann statt mit Essigsäure 1 Thl. Fuselöl auch mit $1^1/_2$ Thln. trockenem essigsauren Natron (oder 2 Thln. trockenem Kalisalz oder 3 Thln. wasserfreiem essigsauren Blei) und 1 bis $1^1/_2$ Thln. Schwefelsäure digeriren und dann mit Wasser versetzen, um den Amyläther abzuscheiden. Statt durch Zusatz von Wasser, kann der Aether auch durch Destillation abgeschieden werden.

Der rohe Essigamyläther wird durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung oder Kalkmilch entsäuert, mit Wasser abgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das essigsaure Amyl ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Brechungsexponent 1,390 ist (Delffs), von gewürzhaftem ätherartigen Geruch, an den von Essigäther erinnernd; sein specif. Gewicht ist 0,869 bei 15° C., 0,8837 bei 0° (Kopp), 0,863 bei 10° C. (Delffs); es siedet bei 125° (Cahours), bei 133,3°, 137° bis 138° C. (Kopp); seine Dampfdichte ist = 4,46 (berechnet 4,50). Die Ausdehnung zwischen 0° und 125° C.: $V = 1 + 0,0011501\,t - 0,0000009046\,t^2 + 0,000000013015\,t^3$.

Der Essigamyläther löst sich wenig in Wasser, nach allen Verhältnissen in Aether oder Alkohol; die alkoholische Lösung zeigt in hohem Grade den Geruch nach Bergamott- oder Jargonellbirnen, besonders wenn sie hinreichend verdünnt ist; eine solche Lösung von etwa 10 Thln. essigsaurem Amyl mit 1 Thl. essigsaurem Aethyl in 80 Thln. Alkohol bildet die sogenannte Birnessenz, deren Fruchtgeschmack deutlicher hervortritt, wenn man den zu aromatisirenden Flüssigkeiten etwas Säure, Citronsäure u. dergl., zusetzt.

Chlorgas wird von essigsaurem Amyl unter Wärmeentwickelung absorbirt und zersetzt es bei 100° C. unter Bildung von Salzsäure und zweifachgechlortem essigsauren Amyloxyd, $C_{10}H_9Cl_2O . C_4H_3O_3$, das durch Waschen zuerst mit alkalischem, dann mit reinem Wasser und Trocknen im Vacuum gereinigt wird. Es ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, schwerer als Wasser, darin nicht löslich; lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Durch weitere Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlicht wird das Oel in eine krystallinische Substanz verwandelt.

Wässerige Kalilauge zersetzt den Essigamyläther langsam, weingeistige Lösung schnell in essigsaures Salz und Fuselöl.

Essigsaures Antimonoxyd. Essigsäure löst nur wenig Antimonoxydhydrat; beim Abdampfen soll eine nicht krystallinische gelbliche Haut zurückbleiben; nach anderen Angaben ist die Verbindung leicht löslich und krystallisirbar.

Essigsaurer Baryt. 1. Neutrales Salz: $BaO . C_4H_3O_3$. Wird

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXV, p. 197.

durch Sättigen von reinem oder kohlensaurem Baryt oder von Schwefelbarium mit concentrirtem Essig erhalten und scheidet sich beim Abdampfen in wasserhaltenden Krystallen ab; beim Verdampfen einer concentrirten Lösung bilden sich über 15° C. glatte zugeschärfte vierseitige Säulen = $BaO . C_4H_3O_3 + HO$, von 2,19 specif. Gewicht; aus einer verdünnteren Lösung scheidet sich bei nahe 0° C. ein Salz $BaO . C_4H_3O_3 + 3 HO$ in grossen wasserhellen und glänzenden monoklinometrischen Säulen ab mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty . 0P + P . + P \infty$; sie sind spaltbar nach 0P, weniger nach $\infty P \infty$ (Rammelsberg); dieses Salz ist isomorph mit dem Bleizucker.

Das krystallisirte Barytsalz reagirt schwach alkalisch, es löst sich in 1,2 Thl. kaltem und 1,1 Thl. kochendem Wasser und in 100 Thln. kaltem und 67 Thln. kochendem Alkohol (Bucholz); nach Liebig ist es in kaltem Wasser etwas leichter löslich als in kochendem, und nach Schlieper ist es in absolutem Alkohol unlöslich. Die Krystalle verwittern an der Luft. Bei der trockenen Destillation zerfällt das trockene Salz in kohlensauren Baryt und Aceton.

Essigsaurer Baryt bildet mit salpetersaurem Baryt ein Doppelsalz: $BaO . C_4H_3O_3 + BaO . NO_5 + 8 HO$ (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 151).

Essigsaurer Baryt liesse sich wohl oft mit Vortheil statt des Bleisalzes in der Technik verwenden, z. B. zur Darstellung von essigsaurer Thonerde, von anderen essigsauren Salzen, Essigäther, Essigsäure u. s. w.; es hat den Vortheil, dass schwefelsaurer Baryt dichter und unlöslicher ist als Bleisalz, dass sein Atomgewicht kleiner und der Werth der Base geringer ist.

2. Anderthalbfach saures Salz: $2 BaO . 3 C_4H_3O_3 + 7 HO$ (nach Roser; $9 HO$ nach Beil) scheidet sich beim Versetzen einer concentrirten Lösung des neutralen Barytsalzes mit Essigsäure in weichen weissen Krystallnadeln ab, die nach dem Trocknen an der Luft perlmutterartig glänzend und asbestartig erscheinen. Das Salz wird an der Luft feucht, löst sich leicht in Wasser. Beim Trocknen im Vacuum oder in der Wärme geht Wasser und Essigsäure fort (Fehling).

Essigsaure Beryllerde wird durch Abdampfen der Lösung als amorphe durchsichtige gummiartige Masse erhalten, ist leicht löslich in Wasser, von süsslich herbem Geschmack.

Essigsaures Bleioxyd. Reines und kohlensaures Bleioxyd lösen sich leicht in Essigsäure, so wie auch metallisches Blei bei Gegenwart von Luft. Es bildet sich neutrales Salz oder bei Ueberschuss von Oxyd entstehen verschiedene basische Salze.

1. Neutrales Salz, wasserhaltendes, $PbO . C_4H_3O_3 + 3 HO$, ist der Bleizucker (s. d. Art. Bd. II, 2, S. 87).

2. Basische Salze[1]). Das neutrale Salz geht durch Verlust von Essigsäure oder durch Aufnahme von Bleioxyd leicht in basisches Salz über, von dem man nach der Zusammensetzung mehrere unterscheiden kann, die zum Theil aber vielleicht nur Verbindungen sind von neutralem mit basischem Salz; sie sind meistens löslich und bilden den

---

[1]) Payen, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXV, p. 239; T. LXVI, p. 37. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 63. — Wittstein, Ebendas. Bd. LII, S. 253; Buchner's Repert. Bd. LXXXIV, S. 181.

Bleiessig (s. Bd. II, 2, S. 54). Der empirischen Zusammensetzung nach unterscheidet man:

a. Zweidrittelsaures oder anderthalbfach-basisches Salz, $3\,PbO . 2\,C_4H_3O_3$, wird erhalten, wenn man getrockneten Bleizucker bis auf 280° C. erhitzt, so lange bis das zuerst geschmolzene Salz wieder erstarrt ist; hierbei geht $^1/_3$ der Essigsäure als Aceton und Kohlensäure fort; die grauweisse Masse giebt, in Wasser gelöst und bei abgehaltener Luft zur Syrupsdicke abgedampft, perlmutterglänzende wasserhaltende Krystalle. Dieselben werden auch durch Auflösen von 190 Thln. (1 Aeq.) Bleizucker mit 56 Thln. ($^1/_2$ Aeq.) reinem Bleioxyd, oder von 570 Thln. Bleizucker mit 396 Thln. (1 Aeq.) drittelsaurem Salz und Abdampfen bei Abschluss der Luft erhalten.

Das trockene Salz ist eine weisse oder grauweisse poröse Masse; die Krystalle sind farblose durchsichtige glänzende sechsseitige Tafeln, sie lösen sich in 0,9 Thln. Wasser, etwas weniger leicht in Weingeist, doch leichter als Bleizucker; aus der concentrirten wässerigen Lösung des basischen Salzes scheidet sich auf Zusatz von Alkohol das anderthalbfach-basische Salz in Krystallen aus, welche 2 Aeq. Wasser enthalten, von dem die Hälfte beim Schmelzen des Salzes bei 90° C., die andere beim stärkeren Erhitzen fortgeht.

Die Lösung dieses basischen Salzes giebt mit Ammoniak, je nach der Menge desselben, Niederschläge von noch basischerem Salz oder von reinem Bleioxyd; Kohlensäure bildet kohlensaures und neutrales essigsaures Bleioxyd.

b. Halbsaures oder zweifachbasisches Salz, $2\,PbO . C_4H_3O_3$, bildet sich am sichersten durch Auflösen von 112 Thln. feingepulvertem reinen Bleioxyd mit 190 Thln. Bleizucker in 224 Thln. Wasser; wird die nach längerem Stehen erhaltene klare Flüssigkeit abgegossen und mit dem drei- bis vierfachen Volumen Alkohol gemischt, so scheidet sich das Salz in Krystallen ab, wahrscheinlich $2\,PbO . C_4H_3O_3 + 2\,HO$; sie lösen sich in etwas weniger als $^1/_2$ Thl. Wasser, die Lösung reagirt alkalisch; in Weingeist sind sie weniger löslich als das zweidrittelsaure Salz; in absolutem Alkohol sind sie unlöslich; sie verlieren über 100° C. erhitzt Wasser und schmelzen zu einer weissen glanzlosen Salzmasse.

Das halbsaure essigsaure Blei ist oft ein Bestandtheil des Bleiessigs (s. Bd. II, 2, S. 54).

c) Eindrittelsaures Salz oder dreifachbasisches Salz: $3\,PbO . C_4H_3O_3$. Dieses Salz bildet sich beim Erhitzen von Bleizucker mit reiner kohlensäurefreier Bleiglätte; nach Berzelius erhitzt man 5 Thle. Bleizucker mit 6 Thln. Bleioxyd, nach Liebig 6 Thle. des ersteren mit 7 Thln. Oxyd und 36 Thln. Wasser, und vermischt nach dem Auflösen des Oxyds und Absetzen die klare Flüssigkeit mit Alkohol; der Niederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Wird 1 Thl. Bleizucker mit 2 Thln. Bleioxyd und 10 Thln. Wasser $^1/_2$ Stunde lang gekocht, so soll beim längeren Stehen des Filtrats so wie beim Abdampfen desselben im luftleeren Raume das drittelsaure Salz in weissen undurchsichtigen Säulen krystallisiren; auch beim Vermischen der Lösung mit Weingeist oder Holzgeist scheidet es sich krystallinisch ab.

Dieses basische Salz wird auch aus neutralem Salz erhalten, wenn man seine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung mit $^1/_5$

ihres Volumens Ammoniak vermischt und das Gemisch stehen lässt, wobei es sich als krystallinischer aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehender Niederschlag ausscheidet. Statt dessen kann man auch die Auflösung des zweidrittelsauren Salzes oder eine mit Ammoniak (jedoch nicht im Ueberschuss) gemischte Bleizuckerauflösung mit Alkohol vermischen, wodurch drittelsaures Salz als weisser käsiger Niederschlag abgeschieden wird.

Das eindrittelsaure Salz löst sich in 5½ Thln. kochendem oder 18 Thln. kaltem Wasser; aus der heissen Lösung fällt bei Zusatz von Alkohol ein Salz, $3\,PbO \,.\, C_4H_3O_3 + HO$, in mikroskopischen Krystallen.

Die Auflösung des eindrittelsauren Salzes bildet, mit mehr oder weniger zweidrittel- und halbsaurem Salz gemengt, den gewöhnlichen Bleiessig (s. Bd. II, 2, S. 54).

d. Einsechstelsaures oder sechsfachbasisches Salz: $6\,PbO \,.\, C_4H_3O_3$. Dieses unlösliche Salz bildet sich jedesmal neben den vorhergehenden Salzen, wenn Bleizuckerlösung mit Bleioxyd digerirt wird, und bleibt hier als weisser Bodensatz zurück. Man erhält es ebenso beim Digeriren der basischen Salze mit viel Bleioxyd, oder beim Fällen von gelöstem neutralen oder basischen Salz durch überschüssiges Ammoniak. Das sechstelsaure Salz ist ein weisses Pulver; es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser; beim Erkalten der letzteren Lösung scheidet es sich in atlasglänzenden federähnlichen Krystallen ab. Das Salz zieht an der Luft begierig Kohlensäure an; bei 100° C. verliert es 3 Aeq. Wasser.

Essigsaures Bleioxyd mit Chlorblei, $5\,(PbO \,.\, C_4H_3O_3) + PbCl + 15\,HO$, bildet sich beim Erhitzen von dreifachbasischem Bleisalz mit Chlorblei, worauf ein schwacher Ueberschuss von Essigsäure zugesetzt und dann langsam abgedampft wird. Die Krystalle sind farblos glänzend durchsichtig; sie lösen sich in wenig Wasser; durch Uebergiessen mit Weingeist werden sie zersetzt; sie verwittern an der Luft (Poggiale[1]).

Essigsaures Bleisesquioxyd und essigsaures Bleisuperoxyd. Mennige löst sich in reinem Essigsäurehydrat auf; aus einer bei 40° C. ungenügend gesättigten Lösung setzen sich beim Erkalten Krystalle von essigsaurem Bleisuperoxyd, $PbO_2 \,.\, 3\,C_4H_3O_3$, ab (s. Bd. II, 2, S. 70); die Krystalle lassen sich bei Abschluss der Luft aufbewahren; beim Trocknen werden sie zersetzt, indem sich sammtartig glänzendes schwarzes Bleisuperoxyd abscheidet; beim raschen Erhitzen der Krystalle bleibt metallisches Blei zurück, während Essigsäure, Aceton und ein nach Tonkabohnen riechendes Gas entweicht (Jacquelain[2]).

Essigsaures Ceroxydul bildet zarte luftbeständige Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol; die Krystalle schmelzen beim Erhitzen.

Essigsaures Chromoxyd bleibt beim Verdunsten als eine grüne luftbeständige undeutlich krystallinische Salzmasse zurück; nach Schabus bildet es hexagonale Blättchen $0P \,.\, \infty P$, spaltbar parallel den Flächen ∞P; es röthet kaum Lackmus und löst sich leicht in Wasser mit grüner Farbe.

Essigsaures Chromoxydul: $CrO \,.\, C_4H_3O_3 + HO$. Chromchlorür (oder eine durch Zink reducirte Lösung von Chromchlorid nach

[1]) Compt. rend. T. XX, p. 1180. — [2]) Compt. rend. T. XX, p. 180.

Loewel) giebt, mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Natron versetzt, eine violettrothe Flüssigkeit, aus der sich bei vollständigem Luftabschluss das Oxydulsalz in rothen glänzenden Krystallen oder als krystallinisches Pulver absetzt; es wird bei sorgfältigem Luftabschluss getrocknet. Das Salz löst sich in Wasser oder Weingeist wenig in der Kälte, leichter in der Wärme; die rothe Lösung absorbirt schnell Sauerstoff an der Luft und nimmt die Farbe der Chromoxydsalze an. Auch das feuchte Salz absorbirt den Sauerstoff der Luft unter einer zuweilen bis zur Entzündung sich steigernden Erhitzung (Péligot, Loewel).

Essigsaures Eisenoxyd bildet sich, wenn man schwefelsaures Eisenoxyd mit essigsaurem Baryt fällt, oder wenn man essigsaures Eisenoxydul, mit Essigsäure vermengt, der Einwirkung der Luft aussetzt oder Eisenoxydhydrat in wässeriger Essigsäure löst; heiss gefälltes oder getrocknetes Eisenoxydhydrat löst sich nur schwierig, kalt gefälltes noch feuchtes Hydrat löst sich leicht.

Neutrales essigsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . 3 C_4 H_3 O_3$, lässt sich schwierig in fester Form erhalten; löst man Eisenoxydhydrat in hinreichend wässeriger Essigsäure, oder fällt man neutrales Eisenoxydsulfat mit essigsaurem Baryt, so enthält die dunkelrothe Lösung dieses Salz; bei Winterkälte soll es sich in dunkelrothen Blättchen, $Fe_2O_3 . 3 C_4 H_3 O_3 + 4 HO$, abscheiden; diese verflüssigen sich in verschlossenen Gefässen allmälig, verwittern bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu einem ockergelben Pulver, verlieren aber allmälig auch dabei Essigsäure, schneller in der Wärme, basisches Salz hinterlassend (Mayer). Die Lösung des neutralen Salzes verliert beim Abdampfen Säure und hinterlässt basisches Salz von verschiedener Zusammensetzung; aus einer verdünnten wässerigen Lösung des Salzes scheidet sich beim Kochen, selbst bei Gegenwart freier Essigsäure, unlösliches basisches Salz ab von der Farbe des Eisenoxydhydrats; bei gehöriger Verdünnung und fortgesetztem Kochen wird das Eisenoxyd dadurch vollständig aus der Lösung in Essigsäure abgeschieden (Trennung von Eisenoxyd und Manganoxydul); bei Gegenwart von etwas Phosphorsäure scheidet sich basisch-phosphorsaures Salz ab (Trennung der Phosphorsäure von den Erdalkalien).

Basisch-essigsaures Eisenoxyd bildet sich auch beim Auflösen von Eisenoxydhydrat in Essigsäure bis zur Sättigung derselben; nach Janssen enthält die rothbraune Lösung einsechstelsaures oder sechsfachbasisches Salz, $2 Fe_2O_3 . C_4 H_3 O_3$, nach Bolte eindrittelsaures oder dreifachbasisches Salz, $Fe_2O_3 . C_4 H_3 O_3$.

Neutrales wie nicht zu basisches essigsaures Eisenoxyd lösen sich in kaltem Wasser, und auch in Alkohol und Aether, mit rothbrauner Farbe; diese Lösungen verhalten sich verschieden je nach der Art des Eisenoxydhydrats, welches in Essigsäure gelöst ward, nach seiner Reinheit, der Gegenwart fremder Körper, nach Temperatur und anderen Verhältnissen.

Nach Crum [1]) zersetzt die Lösung des neutralen Salzes, ob verdünnt oder concentrirt, sich nicht in der Kälte und schwierig selbst beim Kochen, während die Lösung des basischen Salzes schon in der Kälte Eisenoxydhydrat abscheidet und beim Erhitzen sich vollständig zersetzt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 173.

Eine Lösung von neutralem essigsauren Eisenoxyd (aus kalt gefälltem und feuchtem reinen Oxydhydrat dargestellt) verliert beim Abdampfen Essigsäure, und es scheidet sich beim längeren Kochen basisches Salz oder reines Eisenoxydhydrat ($Fe_2O_3 . HO$ nach Péan de Saint-Gilles) ab; geringe Mengen fremder Salze (Kali- und Natronsalze u. a.) befördern diese Ausscheidung bedeutend; auch bei Verdünnung mit Wasser scheidet das Oxyd sich vollständiger ab.

Wird die Lösung des neutralen Eisenoxydsalzes zum Sieden erhitzt, so wird sie dunkler und riecht nach Essigsäure; Schwefelsäure so wie schwefelsaure Salze fällen jetzt basisches Salz, was vor dem Kochen nicht stattfand. Lässt man die Lösung längere Zeit in der Kälte stehen, so enthält sie wieder neutrales Salz und wird dann durch die angegebenen Reagentien nicht mehr gefällt.

Wird die Lösung des neutralen Eisenoxydsalzes längere Zeit in verschlossenen Gefässen auf 100° C. erhitzt, so erscheint sie etwas heller und bei reflectirtem Licht etwas trüber, dagegen bei durchfallendem Licht klar, sie schmeckt nicht mehr metallisch; etwas Alkalisalz oder eine Spur Schwefelsäure, so wie concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure scheiden jetzt alles Eisenoxydhydrat als ein braunrothes körniges Pulver ab, das zu einem glänzenden braunen Firniss eintrocknet (s. Eisenoxydhydrat).

Die wässerige Lösung von essigsaurem Eisenoxyd [1]), *Liquor ferri acetici*, wie noch mehr die weingeistig-ätherische Lösung, *Tinctura ferri acetici aetherea* (s. unten), hat die Eigenschaft, nach kürzerer oder längerer Zeit durch Abscheidung von basischem Salze (Wittstein) gallertartig zu gestehen; diese Umänderung wird beschleunigt durch Einfluss von Wärme und vielleicht auch von Licht, sie scheint aber nach den vielfachen darüber angestellten Untersuchungen zunächst von der Gegenwart fremder Körper, selbst wenn diese in sehr geringer Menge vorhanden sind, veranlasst zu werden; man hat hier zum Theil der Gegenwart von etwas Kieselsäure (aus dem Eisen) oder überschüssiger Essigsäure die Schuld gegeben (Meyer); Janssen machte zuerst darauf aufmerksam, dass ein Gehalt des Eisenoxyds an Kali oder Natron die Ursache sei, und allerdings bringt essigsaures Kali in einer klaren Lösung von essigsaurem Eisenoxyd eine Trübung hervor, die mit der vollständigen Ausscheidung des Eisenoxyds endigt. Die aus gelöstem essigsauren Eisenoxyd sich dadurch allmälig ausscheidende Gallerte soll nun ein solches Doppelsalz von basischem Eisenoxyd mit essigsaurem Kali sein; auffallend ist es doch, dass eine so geringe Menge Kalisalz zur Bildung des Doppelsalzes hinreichen soll. Nach Péan de Saint-Gilles könnte man annehmen, dass das Eisenoxyd der Lösung allmälig in eine andere Modification sich umwandelt, und dass das Kalisalz die Zersetzung des so entstandenen Doppelsalzes veranlasst. Meyer hat freilich behauptet, dass die Gegenwart von kohlensaurem Natron oder Kali nicht

[1]) Wittstein, Buchner's Repert. Bd. CI, S. 289. — Becker, Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LIX, S. 261. — Meyer: Pharm. Centralbl. 1850, S. 382. — Bolle, Ebendas. 1852, S. 559; Archiv d. Pharm. Bd. LXX, S. 264. — Janssen, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 193. — Bette, Ebendas. Bd. XXXIII, S. 136. — Péan de Saint-Gilles, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 47; Pharm. Centralbl. 1855, S. 273. — E. Mayer, N. Jahrb. f. Pharm. Bd. VI, S. 185.

schade, sondern dass nur Kieselsäure das Gelatinisiren veranlasse; die erstere Angabe widerspricht aber allen anderen Erfahrungen.

Um eine haltbare Lösung von essigsaurem Eisenoxyd darzustellen, verfährt man daher gewöhnlich so, dass man eine kieselsäurefreie kalte verdünnte Lösung von Eisenchlorid mit Ammoniak in der Kälte zersetzt, am besten so, dass man das wässerige Ammoniak in einem starken Strahl unter fortwährendem Umrühren in die verdünnte Eisenchloridlösung fliessen lässt, bis rothes Lackmuspapier von der Flüssigkeit deutlich gebläut wird. Man hat auch vorgeschlagen, umgekehrt die Eisenchloridlösung in die Ammoniakflüssigkeit zu giessen, damit sich nicht basisches Salz bilden kann. Nach der Preussischen Pharmakopoe werden 3 Thle. gelöstes Eisenchlorid (von 1,54 specif. Gewicht, 16,66 Proc., also $\frac{1}{2}$ Thl. metallisches Eisen enthaltend) in 36 Thln. Wasser gelöst und rasch unter Umrühren mit 5 Thln. Ammoniakflüssigkeit (bis zur alkalischen Reaction) vermischt. Der in der Kälte erhaltene Niederschlag wird mit kaltem Wasser durch Decantiren ausgewaschen, dann auf ein Tuch gebracht und nach dem Abtropfen zwischen Papier abgepresst, so lange es dieses noch feucht macht; man erhält so etwa 2 bis 2,2 Thle. Eisenoxydhydrat, die in etwa $3\frac{1}{2}$ Thln. concentrirtem Essig (von 1,04 specif. Gewicht) durch Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur gelöst werden; man giesst die klare Flüssigkeit ab und bewahrt sie in verschlossenen Gefässen auf; dieser *Liquor ferri acetici* ist eine rothbraune Flüssigkeit von 1,140 bis 1,145 specif. Gewicht. Janssen löst 38 Thle. ausgepresstes noch feuchtes Eisenoxydhydrat (aus 4 Thln. metallischem Eisen dargestellt) in 9 Thln. concentrirtem Essig von 1,045 specif. Gewicht, setzt dann so viel Wasser zu, dass das Ganze 60 Thle. wiegt (von 1,090 specif. Gewicht).

Meyer fällt das Eisenchlorid mit doppelt-kohlensaurem Natron und verfährt sonst, wie oben angegeben. Nach Janssen giebt der so erhaltene Niederschlag mit Essigsäure zuerst eine steife Gallerte, die unter Entweichen von Kohlensäure allmälig flüssig wird; sie bleibt in der Lösung aber nur dann flüssig und klar, wenn zur Fällung genau die richtige Menge Alkalicarbonat genommen wird, sonst wird sie auch gallertartig. Es ist daher die Fällung mit Ammoniak vorzuziehen.

Die wie oben angegeben erhaltene wässerige Lösung von essigsaurem Eisenoxyd giebt, mit $\frac{2}{9}$ Alkohol (von 0,84 specif. Gewicht) und $\frac{1}{9}$ Essigäther gemengt, die Klaproth'sche Eisentinctur, *Tinctura ferri acetici aetherea Klaprothi*, oder ätherische essigsaure Eisentinctur. Die Lösung soll klar sein, rothbraun, durchsichtig, von 1,04 bis 1,06 specif. Gewicht. Die Tinctur soll an einem kühlen dunklen Orte aufbewahrt werden; das Flüssigbleiben derselben hängt, wie oben angegeben, theils davon, hauptsächlich von der Reinheit ab; am Sonnenlicht bildet sich leicht Oxydulsalz.

Zweidrittelsaures oder anderthalbbasisches essigsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . 2C_4H_3O_3 + HO$, soll erhalten werden durch Auflösen von mit Ammoniak gefälltem Eisenoxydhydrat (aus 1 Thl. Eisen) in 10 Thln. Essigsäure von 30 Proc. bei 40° bis 60° C.; die Lösung wird bei 60° bis 80° C. abgedampft, wo das Salz amorph zurückbleibt; es ist in Wasser oder Alkohol löslich (Oudemanns[1]).

---

[1]) Chem. Centralbl. 1858, S. 633.

Essigsaures Eisenoxyd bildet neben Eisenoxydulsalz und schwefelsaurem Eisen auch die Bestandtheile der *Tinctura ferri acetici Rademacheri*[1]), welche durch Kochen von essigsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem Eisenoxydul mit Essig und mehrmonatlichem Maceriren mit Weingeist bei Zutritt von etwas Luft erhalten wird.

Das essigsaure Eisenoxyd macht, zum Theil gemengt mit Oxydulsalz, den wesentlichen Bestandtheil vieler Beizen aus, die in der Färberei und Druckerei zum Schwarz verwendet werden (s. Eisenbeize).

Halbsaures oder zweifach-basisches Eisenoxyd, *Triacetate ferrique* von Scheurer $(Fe_2O_3 . 3C_4H_3O_3) + (Fe_2O_3 . 3HO)$, ist in der rothen Auflösung erhalten, welche man durch Zersetzen der unter 6) beschriebenen Verbindung mit Silberoxyd erhält; durch Abdampfen erhält man es als syrupartige Flüssigkeit, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch zersetzt unter Abscheidung eines okerartigen Niederschlags.

Essigsaures und salpetersaures Eisenoxyd. Scheurer-Kestner[2]) hat verschiedene dieser Doppelsalze dargestellt, und auch eins, welches überdies noch Eisenchlorid enthält; die Salze sind in Wasser löslich, werden durch Kochen damit aber zersetzt.

1. $Fe_2O_3 . 2C_4H_3O_3 . NO_5 + 6HO$ oder $2(Fe_2O_3 . 3C_4H_3O_3) + Fe_2O_3 . 3NO_5 + 18HO$ (*Tétraceto-diazotique ferrique*, von Scheurer, der die Formel[3]) $\left.\begin{matrix} Fe \\ 4C_4H_3O_2 \\ 2NO_4 \end{matrix}\right\} O_{12} + 12HO$ giebt), bildet sich bei Oxydation von in freier Essigsäure gelöstem essigsauren Eisenoxydul mit Salpetersäure, oder beim Lösen von dreifach-basisch-salpetersaurem Salz, $Fe_2O_3 . NO_5$, in Essigsäure, wenn man diese Lösung, nachdem sie einige Zeit gestanden hat, unter Zusatz von Essigsäure verdunstet. Es bildet nach dem Umkrystallisiren blutrothe Nadeln, die man durch Abwaschen mit absolutem Alkohol und Aether reinigt. Das Salz zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Das trockene Salz wird beim Erhitzen zersetzt. Wird die Lösung in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° C. erhitzt, so ist sie im reflectirten Licht trübe. Wird das Salz mit 1 Aeq. Salpetersäure zersetzt, so bildet sich ein neues Salz in dunkleren körnigen Krystallen.

2. $Fe_2O_3 . C_4H_3O_3 . 2NO_5 + 8HO$ oder $Fe_2O_3 . 3C_4H_3O_3 + 2(Fe_2O_3 . 3NO_5) + 24HO$ (*Diaceto-tétrazotate ferrique*, von Scheurer, $\left.\begin{matrix} Fe \\ 2C_4H_3O_2 \\ 4NO_4 \end{matrix}\right\} O_{12} + 16HO$), wird durch Einwirkung von Essigsäure auf das zweidrittel-salpetersaure Salz $Fe_2O_3 . 2NO_5$ erhalten, indem eine Lösung des Salzes von 1,250 specif. Gewicht mit concentrirter Essigsäure versetzt, und die Flüssigkeit im Vacuum verdampft wird. Oder man löst Eisenoxydhydrat in einem Gemenge von Salpetersäure und Essigsäure; es bildet kleine meist gekreuzte Prismen, die durch Abwaschen mit Aether und Alkohol gereinigt werden.

---

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. LXXI, S. 156. — [2]) Bullet. de la Soc. chim. de Paris. 17. Août 1859; Rep. chim. pure T. II, p. 81; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXIII, p. 422; Jahresber. 1859, S. 326. — [3]) Fe ist sechsatomig: $\overset{VI}{Fe} = 56$.

3. $2(Fe_2O_3 . 2C_4H_3O_3) + NO_5 . HO + 4HO$ oder $4(Fe_2O_3 . 3C_4H_3O_3) + (2Fe_2O_3 . 3NO_5) + 12HO$ (*Tétraceto-azotate ferrique* von Scheurer: $\left.\begin{matrix} Fe \\ 4C_4H_3O_2 \\ NO_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_{12} + 4HO$). Das Salz bildet sich, wenn man Eisenoxydhydrat, Essigsäure und Salpetersäure in den Aequivalentenverhältnissen mit Wasser bei 35° bis 40° C. einige Tage digerirt und die Lösung im Vacuum verdampft. Das Salz bildet rothbraune harte glänzende rhombische Prismen, die weniger leicht zerfliessen als die vorstehenden Salze, sich aber leicht in Wasser und Alkohol lösen.

4. $2Fe_2O_3 . 3C_4H_3O_3 . NO_5 . 2HO + 4HO$ $(Fe_2O_3 . 3C_4H_3O_3) + (Fe_2O_3 . NO_5) + 6HO$ (*Triacéto-azotate ferrique*, von Scheurer: $\left.\begin{matrix} Fe \\ 3C_4H_3O_2 \\ NO_4 \\ 2H \end{matrix}\right\} O_{12} + 4HO$). Werden die Bestandtheile in den durch die Formel angegebenen Gewichtsverhältnissen mit Wasser bei etwa 30° C. digerirt, so bildet sich eine braune Lösung, aus welcher beim Abdampfen im Vacuum dunkelrothe Krystalle von ähnlicher Farbe wie das Ferridcyankalium erhalten werden; die Krystalle verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit und Zersetzbarkeit wie die vorstehenden Verbindungen.

5. $Fe_2O_3 . C_4H_3O_3, NO_5, HCl$ oder $(Fe_2O_3 . 3C_4H_3O_3) + (Fe_2O_3 . 3NO_5) + Fe_2Cl_3 + 3HO$ (*Chlorure de triacéto-triazotate ferrique*), wird durch Oxydation von Eisenchlorür, das in Essigsäure gelöst ist, mittelst Salpetersäure in gelbrothen Krystallen erhalten.

6. $3(Fe_2O_3 . C_4H_3O_3) + 2Fe_2Cl_3 + (Fe_2O_3 . HO) + 16HO$ (*Dichlorure de triacetate ferrique*, von Scheurer: $\left.\begin{matrix} Fe \\ 3C_4H_3O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_{10} + 4HO). \\ Cl_2 \end{matrix}$ Wird erhalten beim Digeriren von Eisenoxydhydrat mit Essigsäure und Salzsäure in der nöthigen Menge bei 40° C., und Abdampfen der gelblich rothen Lösung im Vacuum. Oder man löst Eisenchlorür in Essigsäure und oxydirt bei 80° C. durch Salpetersäure. Es bilden sich harte schwarze im durchfallenden Licht rothe Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Essigsaures Eisenoxydul bildet sich bei Einwirkung von Essigsäure auf Eisen oder Schwefeleisen bei Luftabschluss; man erhält es durch Lösen von Eisen oder Schwefeleisen in verdünnter Essigsäure und Abdampfen der Lösung bei Abschluss der Luft; beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirt das Salz $FeO . C_4H_3O_3 + HO$ in grünlich weissen seidenglänzenden Nadeln, die, nach Marignac, monoklinometrisch und isomorph mit dem gleich zusammengesetzten Nickeloxydulsalz sind; sie lösen sich leicht in Wasser und absorbiren besonders in Lösung leicht Sauerstoff; Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung einen Theil des Eisens.

Dieses Salz ist in der *Tinctura Martis adstringens* enthalten, welche durch Kochen von 1 Thl. Eisenfeile mit 6 Thln. Essig dargestellt wird; die Flüssigkeit wird, auf den vierten Theil eingedampft, mit etwas Zimmtwasser versetzt.

Tinctura acetatis ferri Pharm. Eding. et Dubl. ist eine Auflösung des

Oxydulsalzes in Weingeist, durch Digestion von 1 Thl. Eisenvitriol und 2 Thln. essigsaurem Kali mit 20 Thln. Weingeist erhalten.

Das essigsaure Eisenoxydul macht auch einen Bestandtheil der verschiedenen in der Zeugdruckerei und Färberei angewandten Beizen aus (s. Eisenbeize).

Essigsaures Goldoxyd scheint nicht zu existiren; Essigsäure löst etwas Goldoxyd auf, das sich aber bald metallisch abscheidet.

Essigsaures Kadmiumoxyd, $CdO . C_4 H_3 O_3 + 3 HO$, wird beim langsamen Erkalten der stark sauren bis zur Syrupsdicke eingedampften Lösung in grossen monoklinometrischen Krystallen erhalten, die von v. Hauer[1]) und Handl[2]) näher bestimmt sind. Sie bleiben an trockener Luft unverändert, zerfliessen an feuchter Luft, verwittern über Schwefelsäure. Das Salz hat die Eigenschaft, den einen Strahl grösstentheils, den andern nur wenig, aber beide durch das ganze Spectrum gleichmässig, daher ohne merkliche Färbung zu absorbiren (Haidinger).

Essigsaures Kali. 1. Neutrales Salz, $KO . C_4 H_3 O_3$, wird dargestellt durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit wässeriger Essigsäure; die Lösung wird erwärmt, wenn nöthig filtrirt, und dann bei etwa 50° bis 60° C. zur Trockene verdampft. Das so erhaltene trockene Salz bildet eine weisse lockere blätterige Masse (daher *Terra foliata tartari*); sie zerfliesst sehr leicht an der Luft; nach Osann löst sie sich in $^1/_2$ Thl. kaltem, nach Berzelius in $^1/_8$ Thl. siedendem Wasser; das Salz löst sich in 3 Thln. kaltem und 2 Thln. absolutem Alkohol; Aether fällt es aus dieser Lösung krystallinisch. Die wässerige Lösung reagirt neutral oder schwach alkalisch; der Siedpunkt derselben steigt mit dem Salzgehalt, die concentrirte Lösung siedet bei 169° C. (Legrand[3]). Bei längerem Hinstellen einer sehr concentrirten Lösung in der Kälte krystallisirt es schwierig in wasserhellen Säulen. Das trockene Salz schmilzt ohne Zersetzung zu einer ölartigen Flüssigkeit und erstarrt bei 292° C. zu einer krystallinischen Masse, wie es scheint unter Ausdehnung; über 300° C. erhitzt, zersetzt es sich nahe bei Rothglühhitze und bildet Aceton und kohlensaures Kali neben brenzlichem Oel und brennbaren Gasen. Die wässerige Lösung schimmelt beim längeren Stehen an der Luft unter Bildung von kohlensaurem Kali; beim Abdampfen besonders bei starkem Kochen geht mit dem Wasser immer etwas Essigsäure fort. Wird Chlorgas in die Lösung des Salzes geleitet, so bildet sich unterchlorigsaures und saures-essigsaures Kali. Jod, mit dem trockenen Salz zusammengerieben, giebt eine indigblaue Masse, die beim Reiben einen kupferähnlichen Metallglanz annimmt. Mit arseniger Säure erhitzt, bildet sich Alkarsin (s. Bd. II, 1, S. 271). Stärkere Säuren zersetzen das Salz leicht, Essigsäure abscheidend; Kohlensäure fällt aus der alkoholischen Lösung des Salzes kohlensaures Kali, indem sich zugleich Essigäther bildet. Buttersäure und Valeriansäure scheiden beim Erhitzen mit neutralem Salz die Hälfte der Essigsäure ab, indem sich zweifach-essigsaures Salz bildet, welches letztere auch durch einen Ueberschuss der anderen Säuren nicht weiter zersetzt wird (Liebig).

Das neutrale essigsaure Kali ist als *Kali aceticum*, *Terra foliata tar-*

---

[1]) Wien. Akad. Ber. Bd. XVI, S. 131. — [2]) Ebendas. Bd. XXXII, S. 253. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIX, p. 423; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVII, S. 37.

tari, geblätterte Weinsteinerde, *Arcanum tartari*, seit früheren Zeiten officinell; man stellt es am zweckmässigsten in der angegebenen Weise mit reinem concentrirten Essig dar; enthält derselbe noch brenzliche Oele, so wird die Lösung des Salzes durch Einwirkung der Luft leicht gelb; durch Behandeln der Lösung mit Thierkohle oder Erhitzen des trockenen Salzes zum Schmelzen und bis zur schwachen Verkohlung der fremden Substanzen, worauf man in Wasser löst und das Filtrat mit reiner Essigsäure neutralisirt und abdampft, erhält man reines Salz. Mit gewöhnlichem Essig dargestellt, hat das trockene Salz eine dunkle schmutzige Farbe, früher als *Terra foliata tartari nigra* bezeichnet; durch Schmelzen kann es gereinigt werden. Früher ward das essigsaure Kali auch durch doppelte Zersetzung von essigsaurem Blei mit schwefelsaurem oder besser kohlensaurem Kali dargestellt, die Flüssigkeit wird abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und nach dem Filtriren eingedampft. Bei den jetzigen Preisverhältnissen ist die Darstellung des Salzes aus gereinigtem kohlensauren Kali und reiner concentrirter Essigsäure des Handels in jeder Beziehung am zweckmässigsten.

Das officinelle essigsaure Kali muss frei von Eisen und anderen Metallen sein, es darf keine Schwefelsäure und nur wenig Salzsäure enthalten; es muss sich leicht in Wasser oder Alkohol lösen. Die Lösung des Salzes in 2 Thln. Wasser ist als *Liquor Kali acet.* oder *Liq. terrae fol. tart.* officinell; eine verdünnte Lösung von essigsaurem Kali ist in der mit Essig dargestellten *Potio Riveri* enthalten.

2. Saures Salz, gewöhnliches, $KO . HO . 2 C_4 H_3 O_3$, bildet sich beim Auflösen von neutralem Salz in concentrirter Essigsäure und Verdampfen bei gelinder Wärme oder im Vacuum über Schwefelsäure. Auf letztere Weise erhielt Thomson Krystalle mit 6 Aeq. Krystallwasser. Melsens[1]) erhielt durch Abdampfen der Lösung des neutralen Salzes in Essigsäure wasserfreies Salz, $KO . HO . 2 C_4 H_3 O_3$, nach Temperatur und Säuremenge in langen abgeplatteten Prismen oder als Nadeln und Lamellen von Perlmutterglanz, sie sind sehr biegsam, zerfliessen an der Luft aber weniger leicht als das neutrale Salz; sie lösen sich in Alkohol, besonders in der Hitze; das in wasserfreier Atmosphäre getrocknete Salz verliert noch bei 120° C. nicht merkbar an Gewicht; es schmilzt bei 148° C., bei 200° C. fängt es an zu kochen, es entweicht Essigsäurehydrat während der Siedpunkt steigt; wenn er sich auf 300° C. erhoben hat, ist der Rückstand neutrales Salz, das bei stärkerem Erhitzen sich zersetzt. Melsens hat vorgeschlagen, das saure Salz zur Darstellung von reinem Essigsäurehydrat zu benutzen (s. d. Art. S. 886).

3. Saures Salz, wasserfreies, $KO . 2 C_4 H_3 O_3$, oder $KO . C_8 H_6 O_6$, nach Gerhardt $2 (KO . C_4 H_3 O_3), C_8 H_6 O_6$, d. i. eine Verbindung von neutralem Salz mit Essigsäureanhydrid, bildet sich bei Einwirkung von Kalium auf Essigsäureanhydrid; man stellt es am besten dar, indem man geschmolzenes essigsaures Kali in wasserfreier Essigsäure bei Siedhitze löst; beim Erkalten scheidet das wasserfreie saure Salz sich in farblosen Krystallnadeln ab, die man zwischen Papier abpresst und über Schwefelsäure trocknet. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, zerfliesst selbst allmälig an der Luft, aber viel langsamer als das neutrale Salz (Gerhardt[2]).

[1]) Compt. rend. T. XIX, p. 611; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 274.
[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 317; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 155.

Essigsaurer Kalk, $CaO . C_4H_3O_3 + 2HO$, krystallisirt beim Verdampfen der wässerigen Lösung in Nadeln, welche an der Luft verwittern und bei 100° C. alles Wasser (seine Menge ist nicht bestimmt) verlieren. Das Salz schmeckt herbe und bitter salzig, es löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol; eine mässig concentrirte wässerige Lösung des Salzes wird durch Zusatz von 5 bis 10 Vol. starkem Alkohol gallertartig; nach einiger Zeit scheidet sich das Salz wieder krystallisirt ab, während die überstehende Flüssigkeit minder dünnflüssig wird (Vogel). Das trocken auf 120° C. erhitzte Salz phosphorescirt beim Reiben stark.

Lade[1]) bemerkte in einem Essig enthaltenden Gefäss von unglasirtem Thon Krystalle von wasserfreiem essigsauren Kalk.

Unreiner essigsaurer Kalk wird aus der rohen Holzessigsäure durch Neutralisiren mit Kalk gewonnen (s. Holzessig).

Anderthalbsaures Salz, $2CaO . 3C_4H_3O_3 + 3HO$, bildet sich beim Auflösen von neutralem Salz in wässeriger nicht zu concentrirter Essigsäure; das sich abscheidende Salz wird nach und nach krystallinisch, es wird an der Luft feucht, und verliert in der Wärme neben Krystallwasser auch Essigsäure (Fehling).

Essigsaurer Kalk bildet mit Chlorcalcium ein Doppelsalz, $CaO . C_4H_3O_3 . CaCl + 10HO$, welches beim langsamen Verdampfen der gemischten Lösung in grossen luftbeständigen Krystallen erhalten wird; sie verlieren ihr Wasser bei 100° C. unter Beibehaltung der Form.

Essigsaures Kobaltoxyd. Kobaltoxyd löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Essigsäure zu einer intensiv braungelben Flüssigkeit, welche auch durch Erhitzen bis zum Sieden nicht zersetzt wird; bei längerer Einwirkung von Licht wird das Oxyd zu Oxydul reducirt, ebenso bei Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure (Winckelblech).

Essigsaures Kobaltoxydul, $CoO . C_4H_3O_3 + 4HO$, bildet kleine violette monoklinometrische Krystalle, die an der Luft zerfliessen; sie lösen sich leicht in Wasser mit rother Farbe (Rammelsberg).

Die Lösung dieses Salzes wird als violette sympathetische Dinte benutzt, bei Zusatz von Kochsalz als blaue.

Essigsaures Kupferoxyd. Essigsäure verbindet sich leicht direct mit Kupferoxyd, und das metallische Kupfer oxydirt sich bei Gegenwart von Essigsäure leicht durch den atmosphärischen Sauerstoff. Die Säure bildet mit dem Oxyd ein neutrales und mehrere basische Salze, welche allgemein als „Grünspan“ bezeichnet werden. Doppelverbindungen bilden sich namentlich zwischen essigsaurem und arsenigsaurem Kupferoxyd (s. unten).

1. Neutrales Salz, $CuO . C_4H_3O_3 + HO$, kommt im Handel als „destillirter Grünspan“, *Verdet*, *vert destillé*, *vert en grappes*, *Cristaux de Venus* vor, und wird durch Auflösen des basischen Grünspans in Essig und Abdampfen erhalten (s. Bd. III, S. 700). Es bildet sich auch, wenn schwefelsaures oder salpetersaures Kupferoxyd oder Kupferchlorid mit hinreichend essigsaurem Natron in heisser concentrirter Lösung versetzt wird (Reynoso). Man kann es leicht durch Auflösen des Oxydhydrats oder des kohlensauren Salzes in Essigsäure darstellen, oder durch doppelte Zersetzung aus Kupfervitriol mit essigsaurem Blei oder Baryt. Das wasserhaltende Salz krystallisirt in

---

[1]) Erlenmeyer, Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1860, S. 399.

dunkelblaugrünen durchscheinenden monoklinometrischen Säulen von 1,914 specif. Gewicht. Die Krystalle lösen sich in etwa 13 Thln. kaltem und 5 Thln. kochendem Wasser, oder in 14 Thln. kochendem Weingeist; leichter bei Zusatz von etwas Essigsäure; aus einer solchen bei 60° C. gesättigten Lösung scheidet sich an einem kühlen Orte ein Salz $CuO . C_4 H_3 O_3 + 5 HO$ in grossen blauen Krystallen in rhombischen Säulen mit Octaëderflächen aus. Diese Krystalle werden bei 30° bis 35° C. unter Ausscheidung von 4 Aeq. Krystallwasser undurchsichtig grün und feucht, unter Beibehaltung der äusseren Krystallform; jeder einzelne Krystall besteht jetzt aber aus einem Aggregat kleiner grüner Krystalle des gewöhnlichen Salzes, die um so grösser sind, je langsamer erwärmt wird; sie zerfallen bei geringem Druck. Das ausgeschiedene Wasser lässt sich durch Abpressen zwischen Papier leicht entfernen. Die Umwandlung der blauen Krystalle zeigt sich besonders auffallend beim Erwärmen unter Wasser.

Die Krystalle des gewöhnlichen neutralen Salzes verwittern an der Luft oberflächlich; bei 100° C. oder über Schwefelsäure getrocknet werden sie wasserfrei und weiss; an der Luft nimmt das Salz wieder Wasser auf.

Die wässerige Lösung des Salzes verliert beim Kochen Essigsäure, wobei zuerst gewöhnliches basisches Salz, bei fortgesetztem Kochen ein braunes, freies Kupferoxyd enthaltendes oder überbasisches Salz (siehe unten) sich abscheidet.

Bei der trockenen Destillation des Salzes entweicht zuerst Wasser ohne Schmelzung der Krystalle, zwischen 240° und 260° C. destillirt reichlich Essigsäurehydrat mit Aceton (etwa 36 Proc.). Bei steigender Temperatur (etwa 270° C.) bildet sich ein geringes weisses Sublimat von essigsaurem Kupferoxydul, später kommen dann Gase, hauptsächlich Kohlensäure und brennbare Gase, und bei 330° C. bleibt im Rückstande metallisches Kupfer gemengt mit wenig Kohle, zuweilen auch wohl etwas Kupferoxydul (Roux[1]). Man erhält im Ganzen etwa 50 Proc. Destillat, früher als Kupferspiritus (*Spiritus aeruginis* s. *Veneris*) bezeichnet, welches zu etwa $^2/_3$ aus Essigsäurehydrat besteht, das sich durch Rectification daraus darstellen lässt.

Essigsaures Kupferoxyd wird in wässeriger Lösung durch Traubenzucker allein nicht vollständig reducirt, nur bei Zusatz von viel essigsaurem Kali oder Natron (Reynoso).

An der Luft erhitzt, verbrennt das essigsaure Kupfer mit intensiver schöngrüner Flamme.

2. Basische Salze. Diese entstehen leicht unter Einfluss von wässeriger Essigsäure auf Kupferoxyd oder auf metallisches Kupfer bei Zutritt von Luft; diese Verbindungen bilden verschiedene als „Grünspan“ bezeichnete Farben (s. Bd. III, S. 711). Man kann der Verbindung nach drei basische Salze unterscheiden.

a. Zweidrittelsaures oder anderthalbbasisches Salz, $3 CuO . 2 C_4 H_3 O_3 + 6 HO$, oder $2 (CuO . C_4 H_3 O_3) + CuO . HO + 5 HO$, entsteht, wenn zu der concentrirten siedendheissen Lösung des neutralen Salzes Ammoniak so lange tropfenweise hinzugesetzt wird, als noch der jedesmal erscheinende Niederschlag sich wieder löst; beim Erkalten scheidet sich das basische Salz als amorpher sehr voluminöser Nieder-

[1] Rev. scient. T. XXIV, p. 5; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 316.

schlag ab, der oft die ganze Flüssigkeit aufgesaugt enthält; durch Abpressen zwischen Leinwand und Abwaschen mit Weingeist trennt man die Mutterlauge, aus welcher sich auf Zusatz von Alkohol noch mehr Salz in krystallinischen Schuppen abscheidet. Dieses zweidrittelsaure Salz ist bläulich grün; bei 100° C. verliert es 3 Aeq. Wasser und wird reiner grün; es löst sich in kaltem Wasser, die Lösung zerfällt aber beim Kochen in gelöst bleibendes neutrales Salz und einen sich abscheidenden braunen Niederschlag von Kupferoxyd mit basischem Salze (s. unten).

Das zweidrittelessigsaure Kupferoxyd bildet mit eindrittelsaurem Salz gemengt den Hauptbestandtheil des grünen Grünspans, aus welchem man das erste Salz durch Ausziehen mit kaltem Wasser und freiwilliges Verdunsten in blauen Efflorescenzen erhält.

b. Halbsaures oder zweifachbasisches Salz, $2CuO.C_4H_3O_3 + 6HO$ oder $CuO.C_4H_3O_3 + CuO.HO + 5HO$, wird erhalten, wenn man Kupferplatten mit einem Brei aus neutralem essigsauren Kupfer und Wasser bedeckt einige Monate lang der feuchten Luft aussetzt; es bilden sich dann kleine blaue seidenglänzende Krystalle von halbsaurem Salz. Mit kaltem Wasser wird es zersetzt, indem eindrittelessigsaures Salz zurückbleibt, während neutrales und zweidrittelessigsaures Salz sich lösen, beim Verdunsten dieser Lösung scheidet sich zuerst das letztere als blaue nicht krystallinische Masse ab. Wird das halbsaure Salz fortgesetzt mit kaltem Wasser ausgewaschen, so bleibt zuletzt braunes oder schwarzes sehr basisches Oxyd zurück; diese fast vollständige Entziehung der Essigsäure findet schneller beim Auswaschen mit heissem Wasser statt. Beim Erwärmen auf 60° C. wird das halbsaure Salz grün, es verliert 5 Aeq. Wasser und ist dann ein Gemenge von neutralem und eindrittelsaurem Salz.

Das halbsaure essigsaure Kupferoxyd bildet den Hauptbestandtheil des blauen Grünspans (s. Bd. III, S. 711).

c. Eindrittelsaures oder dreifachbasisches Salz: $3CuO.C_4H_3O_3 + 3HO$, oder $CuO.C_4H_3O_3 + 2(CuO.HO)$. Diese Verbindung bleibt beim Auswaschen des blauen Grünspans mit kaltem Wasser zurück als hellblaues schuppig krystallinisches Pulver. Es wird ferner durch längeres Kochen der wässerigen Lösung des neutralen Salzes als ein blaues aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver erhalten, so wie beim Digeriren der Lösung des neutralen Salzes mit Kupferoxydhydrat als grünes Pulver. Nach Berzelius kann man das drittelsaure Salz aus dem neutralen Salz auch durch Zusatz von Ammoniak darstellen; man setzt der kochenden Lösung so lange Ammoniak zu, als der Niederschlag noch verschwindet, und digerirt dann bei 60° C., wobei das drittelsaure Salz sich krystallinisch abscheidet; oder man versetzt die Lösung des neutralen Salzes mit Ammoniak und wäscht den grünen Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist aus.

Das drittelsaure Salz ist in Wasser unlöslich; es wird durch viel Wasser zersetzt; indem sich neutrales Salz löst, bleibt ein brauner oder schwarzer Rückstand, der hauptsächlich Kupferoxyd neben wenig basischessigsaurem Kupferoxyd enthält. Berzelius bezeichnet diesen Körper als ein überbasisch-essigsaures Kupferoxyd, und giebt die Zusammensetzung des bei 65° C. getrockneten Körpers $= 48CuO.C_4H_3O_3 + 12HO$; derselbe Körper entsteht aus dem neutralen und den anderen basischen Salzen des essigsauren Kupferoxyds beim Behandeln mit

viel Wasser. Er erscheint in der Flüssigkeit braun, wird nach dem Abfiltriren schwarz und stark abfärbend.

Die Verbindungen der Essigsäure mit Kupferoxyd werden als Wasserfarbe wie als Oelfarbe vielfach benutzt; in der Wollenfärberei dienen sie als Beizen für Schwarz. Alle diese Verbindungen sind giftig. Da nun metallisches Kupfer bei Berührung mit Luft und Essigsäure so leicht Grünspan bildet, so darf man die Säure nicht mit kupfernen Gefässen und Luft in Berührung lassen; da die Säure aber allein das Metall nicht oxydirt, so kann z. B. die Säure in kupfernen Gefässen erhitzt und im Sieden erhalten werden, sofern hier die Luft abgehalten ist; dagegen bildet sich beim Stehen der warmen oder kalten sauren Flüssigkeit in offenen kupfernen Gefässen bald Grünspan; dieses Verhalten verdient wegen der Giftigkeit des Grünspans bei Benutzung von kupfernen Gefässen zur Bereitung von Speisen, besonders wenn diese sauer sind, alle Beachtung.

Essigsaures Kupferoxyd-Ammoniak soll aus der Lösung des neutralen essigsauren Kupfers in Ammoniak und Abdampfen in kleinen blauen Krystallen erhalten werden; sie verwittern in warmer Luft.

Essigsaures Kupferoxyd-Kali, $CuO.C_4H_3O_3 + 2(KO.C_4H_3O_3) + 12\,HO$, ein blaue quadratische Krystalle bildendes Doppelsalz (Rammelsberg).

Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk. 1. Neutrales Salz, $CuO.C_4H_3O_3 + CaO.C_4H_3O_3 + 8\,HO$, wird durch Verdunsten der Lösung gleicher Aequivalente der neutralen Salze und Krystallisiren bei 25° bis 35° C. erhalten, und bildet blaue durchsichtige quadratische Säulen; sie lösen sich leicht in Wasser, verwittern etwas an der Luft und verlieren bei 75° C. schon Essigsäure (Ettling).

2. Basisches Salz, $CaO.C_4H_3O_3 + CuO.C_4H_3O_3 + CuO.HO + 3\,HO$, findet sich zuweilen in blauen Krystallen im käuflichen Grünspan.

Essigsaures Kupferoxyd mit Quecksilberchlorid, $CuO.C_4H_3O_3 + HgCl$, krystallisirt beim Verdunsten der gemischten Lösungen in blauen krystallinischen Massen, die sich nur wenig in kaltem Wasser lösen und durch kochendes Wasser zersetzt werden, indem sich alles Quecksilberchlorid löst und ein basisches grünes Kupfersalz zurückbleibt (Hütteroth[1]).

Essigsaures und arsenigsaures Kupferoxyd bildet den Hauptbestandtheil verschiedener grüner Farben, namentlich des Schweinfurter Grüns, und bildet sich leicht bei Einwirkung von arseniger Säure auf essigsaures Kupferoxyd; nach Ehrmann ist die Zusammensetzung $CuO.C_4H_3O_3 + 3\,(CuO.AsO_3)$; vielleicht giebt es aber auch noch Verbindungen in anderen Verhältnissen. Ueber Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen, so wie die Benennung des mehr oder weniger reinen arsenigsauren und essigsauren Kupferoxyds s. Schweinfurter Grün, Bd. III, S. 703.

Essigsaures Kupferoxydul, $Cu_2O.C_4H_3O_3$, sublimirt bei der trockenen Destillation von neutralem oder basischem Grünspan bei höherer Temperatur in zarten lockeren weissen Flocken, welche schrumpfend ätzend schmecken und Lackmus röthen. Das Salz wird durch Wasser zersetzt unter Abscheidung von Oxydulhydrat, es oxydirt

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 142.

sich an der Luft und wird grün. Es scheint, dass der gewöhnliche Grünspan wenigstens zuweilen dieses Salz enthält (Berzelius).

Essigsaures Lanthanoxyd. Nach Mosander ist das neutrale Salz leicht in Wasser löslich. Wird die sehr verdünnte Lösung von reinem oder kohlensaurem Lanthanoxyd in Essigsäure in der Kälte mit Aetzammoniak versetzt, so scheidet sich basisch essigsaures Lanthanoxyd in gallertartigen durchscheinenden Flocken ab, die nach dem Abwaschen und Abfiltriren mit einigen Körnchen Jod versetzt sich durch die ganze Masse blau färben, besonders schnell beim Benetzen mit Alkohol. Diese Färbung tritt aber nur bei Abwesenheit von Ceroxyd ein, sie verschwindet nicht beim Auswaschen mit kaltem Wasser oder beim Trocknen in der Kälte; die Farbe verschwindet aber nach Zusatz von Säuren oder von Ammoniak, so wie beim Kochen des Niederschlags mit Wasser, oder beim Trocknen desselben schon bei 80° C. (Damour[1]).

Essigsaures Lithion, $LiO.C_4H_3O_3 + 4HO$, krystallisirt aus den wässerigen Lösungen in oft zolllangen rhombischen Säulen. Das Salz schmeckt anfangs süsslich, dann salzig; es reagirt schwach alkalisch; es zerfliesst nur an feuchter Luft; es löst sich bei 15° C. in 0,28 Wasser; die Lösung erstarrt bei + 4° C.; es löst sich in 4 bis 5 Thln. Alkohol und etwas Aether. Die Krystalle verwittern nicht an trockener Luft; sie fangen an bei 50° C. zu schmelzen; bei 70° C. sind sie vollständig in ihrem Krystallwasser geschmolzen. Das wasserfreie Salz ist weiss und undurchsichtig, es ist ohne Zersetzung bei anfangender Glühhitze schmelzbar, bei stärkerer Hitze wird es zersetzt.

Essigsaure Magnesia: $MgO.C_4H_3O_3 + 4HO$. Beim Abdampfen einer Lösung von Magnesia in Essigsäure ist der Rückstand eine amorphe klebrige gummiartige Masse, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bildet sich nur auf der Oberfläche eine krystallinische Haut; nur bei sehr langsamem Erkalten einer in der Hitze möglichst concentrirten Lösung bilden sich regelmässige monoklinometrische Krystalle (v. Hauer). Das Salz ist in Wasser wie in Alkohol leicht löslich; die Krystalle verwittern über Schwefelsäure; sie verlieren ihr Wasser bei 100° C. langsam aber vollständig.

Essigsaures Manganoxydul, $MnO.C_4H_3O_3 + 4HO$, bildet blassrothe durchsichtige monoklinometrische Tafeln; sie sind luftbeständig, lösen sich in 3 bis $3^1/_2$ Thln. Wasser und auch in Weingeist.

Essigsaures Methyloxyd, Essigmethyläther, Essigformester von Gmelin, $C_2H_3O . C_4H_3O_3$ [isomer mit Ameisensäure-Aethyloxyd und mit Propionsäure ($C_6H_6O_4$)]; von Dumas und Péligot[2]) zuerst dargestellt; findet sich oft in sehr bemerkbarer Menge im rohen Holzgeist[3]) und im leichten Holztheeröl (Völckel[4]).

Der *Spiritus pyroaceticus* s. *Aether lignosus* der Droguisten soll zuweilen unreiner Essigmethyläther sein.

Auch Cahours fand im rohen Holzgeist eine flüchtige ölartige Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Essigsäuremethyläther und Metaceton von Fremy bestand[5]).

---

[1]) Compt. rend. T. XLIII, p. 976; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 365. — [2]) Annal. d. chim. et de phys. [2.] T. XLVIII, p. 46. — [3]) Weidmann und Schweizer, Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 593. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 331. — [5]) Compt. rend. T. XXX, p. 319; Pharm. Centralbl. 1850, S. 344.

Der Essigmethyläther bildet sich leicht bei Einwirkung von Holzgeist auf Essigsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure. Man mengt 2 Thle. Holzgeist, 1 Thl. Essigsäurehydrat und 1 Thl. Schwefelsäure, oder 1 Thl. Holzgeist, 1 Thl. essigsaures Kali und 2 Thle. Schwefelsäure, oder 3 Thle. Holzgeist, $14\frac{1}{2}$ Thle. trockenes essigsaures Blei und 5 Thle. Schwefelsäure; man destillirt das Gemenge, schüttelt das Destillat mit Kalkmilch, entwässert über Chlorcalcium und rectificirt.

Der Essigmethyläther ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmen ätherartigem Geruch; der Brechungsexponent ist 1,357 (Delffs); sein specif. Gewicht ist 0,908 bei 21° und 0,955 bei 0° C.; die Ausdehnung beträgt zwischen 0° und 62° C.:

$$V = 0{,}0012779\,t + 0{,}000003947\,t^2 - 0{,}000000003639\,t^3.$$

Die specifische Wärme ist (zwischen 41° und 21° C.) 0,507. Der Aether siedet bei 56° (Kopp), 55° C. (Andrews); die latente Wärme für die Gewichtseinheit = 110, und für gleiches Volumen des Dampfes 303 (Andrews). Das specif. Gewicht = 2,563. Der Aether löst sich ziemlich leicht in Wasser und mischt sich mit Alkohol, Holzgeist oder Aether in jedem Verhältniss. Die wässerige Lösung des Essigmethyläthers zersetzt sich selbst beim Kochen wenig. Durch Kochen mit Kalilauge bildet sich leicht essigsaures Salz und Methylalkohol. Bringt man trockenen Kali-Kalk in Essigmethyläther, so tritt heftige Erwärmung ein, es entwickelt sich Wasserstoffgas und der Rückstand enthält essigsaures und ameisensaures Salz. — Kalium zersetzt den Essigholzäther; es entwickelt sich kein Gas; das sich zuerst bildende weisse Salz ist nicht genau untersucht (Weidmann und Schweizer). Schwefelsäure zersetzt den Aether und bildet Methyloxydschwefelsäure unter Abscheidung von Essigsäure.

Wird Brom in Essigmethyläther gegossen, so bildet sich fünffach bromirter Essigmethyläther, $C_6HBr_5O_4$, d. i. tribromessigsaures Dibrommethyloxyd, $C_2HBr_2O \cdot C_4Br_3O_3$, oder bibromessigsaures Tribrommethyloxyd, $C_2Br_3O \cdot C_4HBr_2O_3$. Dieser Körper bildet sich auch bei Einwirkung von Brom auf Holzgeist und ist identisch mit dem aus citronsaurem Kali und Brom erhaltenen Bromoxaform von Cahours (s. d. B. S. 102). Concentrirte Kalilauge zersetzt es unter Bildung von Bromoform, Bromkalium und oxalsaurem Kali (a. a. O. S. 103); verdünnte Kalilauge giebt neben Bromoform und Bromkalium ameisensaures und kohlensaures Kali: $C_6HBr_5O_4 + 5KO + HO = C_2HBr_3 + 2KBr + KO \cdot C_2HO_3 + 2KO \cdot C_2O_4$. Wässeriges Ammoniak zersetzt es in gleicher Weise; alkoholisches Ammoniak giebt dagegen Dibromacetamid, $C_4H_3Br_2NO_2$, welches in farblosen bei 154° C. schmelzbaren Prismen krystallisirt (Cloëz[1]).

Chlorgas zersetzt das essigsaure Methyloxyd schon in der Kälte, leichter in der Wärme oder im Sonnenlicht; es entstehen hierbei verschiedene Substitutionsproducte, von denen nur einige dargestellt sind.

Ein Gemenge von Chlorkalk und Aetzkalk zersetzen bei Zusatz von Wasser das essigsaure Methyl unter Bildung von Chloroform (Schlagdenhauffen).

Zweifach gechlortes essigsaures Methyloxyd[2]), essigsaures Dichlormethyloxyd, $C_2HCl_2O \cdot C_4H_3O_3$, bildet sich, wenn

[1]) Compt. rend. T. LIII, p. 1122.
[2]) Malaguti, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 369.

man Chlorgas in Essigmethyläther leitet, bei allmäliger zuletzt bis zu 60° C. steigender Erwärmung, so lange sich noch Salzsäure entwickelt. Man destillirt dann die flüchtigeren Producte ab, bis der Rückstand bei etwa 145° C. anfängt sich zu bräunen; man wäscht ihn nun zuerst mit alkalischem, zuletzt mit reinem Wasser und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkalk. Dieser zweifach gechlorte Holzessigäther ist eine klare neutrale Flüssigkeit von stechendem, der Essigsäure ähnlichem Geruch und süssem, hernach knoblauchartig brennendem Geschmack, von 1,25 specif. Gewicht. Er siedet zwischen 145° und 148° C., fängt aber schon bei 138° C. an sich zu bräunen und lässt sich nicht unzersetzt destilliren; er brennt mit gelber grüngesäumter Flamme; Wasser zersetzt ihn langsam in Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure; wässerige so wie weingeistige Kalilauge bewirken dieselbe Zersetzung, bei letzterer Lösung erfolgt sie fast augenblicklich. Diese Zersetzungsweise zeigt, dass dieser Aether keine Chloressigsäure enthält, sondern Bichlormethyloxyd.

Dreifach gechlorter Essigmethyläther, monochloressigsaures Dichlormethyloxyd, chloressigsaures Chlormethylas oder Chloryl von Laurent, $C_6H_3Cl_3O_4 = C_2HCl_2O \cdot C_4H_2ClO_3$ (isomer mit trichloracetoxylsaurem Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot C_4Cl_3O_3$, aber nicht identisch damit, s. Bd. I, S. 106), bildet sich, nach Laurent [1]), indem Chlorgas langsam so lange durch essigsaures Methyloxyd geleitet wird, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt; beim Destilliren der ganz mit Chlor gesättigten Flüssigkeit gehen zuerst flüchtigere Substanzen über, dann bei 145° C. der Trichlormethyläther, der durch wiederholte Rectification, bis der Siedpunkt constant ist, gereinigt wird. Das Product ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, bei 145° C. unzersetzt destillirend. Kalilauge bräunt die Flüssigkeit, es verflüchtigt sich ein die Augen stark reizender süsslich schmeckender Dampf, während im Rückstand Chlorkalium, ameisensaures Salz und ein Oel, $C_4H_2Cl_2$ (Chlormethylase von Laurent) bleibt; ob noch sonstige Producte entstehen, ist nicht ermittelt.

Es ist auffallend, dass Malaguti und Laurent nach dem gleichen Verfahren die beiden oben beschriebenen verschiedenen Substitutionsproducte erhielten, die bei ungleicher Zusammensetzung fast denselben Siedpunkt haben, aber sonst in Beziehung auf Flüchtigkeit und auf die durch Kalilauge daraus entstehenden Producte sich so verschieden verhalten.

Wenn man Chlorgas in der Wärme und im hellen Sonnenlicht in Essigmethyläther leitet, bis zuletzt auch bei längerem Stehen mit Chlorgas keine Zersetzung mehr stattfindet, so hat sich gebildet:

Sechsfach gechlorter Essigmethyläther oder trichloressigsaures Trichlormethyloxyd, Perchloressigmethyläther: $C_2Cl_3O \cdot C_4Cl_3O_3$. Das so erhaltene Product wird durch Einleiten von Kohlensäure von Salzsäure und Chlorgas befreit und dann destillirt; nach Cloëz [2]) ist dieser Körper identisch mit dem bei Einwirkung von Brom auf Citronsäure von Plantamour erhaltenen Oel (s. unter Citronsäure d. Bd. S. 100).

Dieser Perchloressigmethyläther ist eine farblose neutrale Flüssig-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIII, p. 382; T. LXIV, p. 328; Berzelius' Jahresber. Bd. XVIII, S. 432. — [2]) Compt. rend. T. LIII, p. 1120.

keit von erstickendem Geruch und unangenehmem Geschmack, von 1,691 specif. Gewicht bei 18° C. (1,74 bei 12° C. Cloëz); er siedet gegen 200° C. (204° C. Cloëz) und verflüchtigt sich ohne Zersetzung, wenn er rein ist. Das specif. Gewicht des Dampfes ist 9,6 (Cloëz). Dieser sechsfach gechlorte Aether zerfällt beim Erhitzen in Trichloracetoxylchlorid ($C_4 Cl_4 O_2$) und Chlorkohlenoxyd ($C_2 Cl_2 O_2$); mit Wasser wird er sogleich sauer und zersetzt sich unter Bildung von Trichloressigsäure, Salzsäure und Kohlensäure; die Alkalien zersetzen ihn in ähnlicher Weise. Ammoniak bildet damit Trichloracetoxylamid und Chlorkohlenoxyd, welches letztere mit Wasser Kohlensäure und Salzsäure giebt. Mit Alkohol bildet sich trichlorameisensaures und trichloressigsaures Aethyloxyd ($C_4 H_5 O . C_2 Cl O_3$ und $C_4 H_5 O . C_4 Cl_3 O_3$) neben Salzsäure. Holzgeist zersetzt den Perchloressigmethyläther in analoger Weise.

Die Zersetzungsproducte, welche dieser Körper giebt, sind dieselben, wie man sie in analoger Weise aus dem isomeren Perchlorameisenäther ($C_6 Cl_6 O_4 = C_4 Cl_5 O . C_2 Cl O_3$, s. Bd. I, S. 678) erhält; da überdies beide Körper fast die gleichen physikalischen Eigenschaften zeigen, so hält Cloëz[1]) beide Körper für identisch; Kolbe[2]) hält beide Körper für verschieden, nämlich den einen für trichlorameisensaures Trichloräthyl, das aus dem Essigäthyläther derivirende Product für trichloressigsaures Trichlormethyloxyd, und allerdings lassen sich die ähnlichen Zersetzungsproducte auch bei dieser verschiedenen Constitution vollkommen gut erklären, wofür besonders auch der Umstand spricht, dass die gewiss nicht identischen Verbindungen essigsaures Methyl und ameisensaures Aethyl, aus welchen die Chlorverbindungen ja deriviren, selbst schon grosse Aehnlichkeit in ihren Eigenschaften haben.

Essigsaures Molybdänoxyd wird durch Fällen des Molybdänchlorids mit essigsaurem Alkali als ein nussbrauner nach dem Trocknen dunkelbrauner Niederschlag erhalten; frisch gefällt löst er sich in kochender Essigsäure, die Flüssigkeit gelatinisirt beim Erkalten.

Essigsaures Molybdänoxydul durch Fällen dargestellt, ist ein dunkelgrauer nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag.

Essigsaure Molybdänsäure. Die Lösung von Molybdänsäure in Essigsäure giebt beim Abdampfen eine farblose Gallerte, die trocken ein gelbes Pulver giebt und in Wasser wenig löslich ist.

Essigsaures Natron: $NaO . C_4 H_3 O_3$. Dieses Salz wird unrein („Rothsalz" s. Bd. III, S. 902) im Grossen aus rohem Holzessig erhalten entweder unmittelbar durch Sättigen mit kohlensaurem Natron, oder früher allgemeiner durch Zersetzung des Kalksalzes mit schwefelsaurem Natron; durch vorsichtiges Schmelzen des unreinen Salzes, Auflösen und Krystallisiren wird daraus reines krystallisirtes Salz, $NaO . C_4 H_3 O_3 + 6 HO$, erhalten (s. unter Holzessig). Das reine Salz lässt sich auch in gleicher Weise wie das Kalisalz darstellen (s. S. 925). Die Krystalle des wasserhaltenden Salzes sind farblose schiefe rhombische Säulen, deren spitze Seitenkanten abgestumpft sind. Das Salz hat ein specif. Gewicht von 1,40 (Boedecker), schmeckt bittersalzig; es löst sich bei 6° C. in 3,9 Thln., bei mittlerer Temperatur in 2,86 Thln., bei

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVII, p. 311.
[2]) Lehrbuch d. organ. Chem. 1854, Bd. I, S. 640.

48° C. in 1,7 Thln. Wasser. Eine siedend gesättigte Lösung enthält auf 100 Thle. Wasser 209 Thle. Salz und siedet bei 124° C. (Legrand[1]).

Das Salz löst sich auch in 2,1 Thln. kochendem Alkohol; Aether fällt es aus der kalten alkoholischen Lösung krystallinisch.

Das wasserhaltende Salz schmilzt beim Erwärmen in seinem Krystallwasser und verliert dasselbe vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder in der Wärme bei 100° C. Wird das in seinem Krystallwasser geschmolzene Salz mit einer Oelschicht bedeckt, so bleibt es nach dem Erkalten flüssig, erstarrt aber beim Hineinbringen von einem Partikelchen krystallisirtem Salz. Das getrocknete Salz nimmt an der Luft nach und nach wieder 6 Aeq. Krystallwasser auf, ohne feucht zu werden. Wird das trockene Salz stärker erhitzt, so schmilzt es ohne Zersetzung (Erstarrungspunkt nach Schaffgotsch = 319° C.), und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinisch grobblättrigen perlmutterglänzenden Masse von wasserfreiem Salz (von 1,421 specif. Gewicht), welches sehr zerfliesslich ist, an der Luft bis zu 14 Aeq. Wasser aufnimmt und damit eine übersättigte Lösung darstellt, welche sich auch durch Lösung des geschmolzenen Salzes in der berechneten Wassermenge direct darstellen lässt. Man erhält die gleichartige Flüssigkeit, wenn man wasserfreies oder krystallisirtes essigsaures Natron mit der nöthigen Menge Wasser einige Zeit auf 100° C. erhitzt. Diese übersättigte Lösung erstarrt nicht, wenn man etwas geschmolzenes oder selbst wasserfreies auf 100° C. erhitztes essigsaures Natron hineinbringt; gewöhnliches krystallisirtes essigsaures Natron so wie andere harte Körper bewirken rasch die Krystallisation der übersättigten Lösung, wobei zugleich Wärme frei wird (Reischauer[2]).

Durch stärkeres Erhitzen wird das essigsaure Natron zersetzt analog wie das Kalisalz.

Das krystallisirte essigsaure Natron, durch die Krystallisirbarkeit und das Nichtzerfliessen von dem essigsauren Kali verschieden, ward früher als *Terra foliata tartari crystallisabilis* oder *mineralis* davon unterschieden. Es wird in den Laboratorien und Apotheken jetzt vielfach benutzt zur Darstellung von Essigsäure, Essigäther u. dgl.

2. Ein krystallisirbares Salz, $NaO.C_4H_3O_3 + 9HO$, erhielt Anthon[3]) einmal beim Verdunsten einer verdünnten Lösung im Sommer.

3. Zweifach-saures Salz, $NaO.C_4H_3O_3 + C_4H_4O_4 + 2HO$, wird beim raschen Eindampfen einer Lösung von neutralem Salz in überschüssiger concentrirter Essigsäure erhalten. Das Salz scheidet sich beim langsamen Erkalten in schönen treppenförmigen Krystallwürfeln, ganz ähnlich den Kochsalzkrystallen, ab. Das Salz wird an der Luft feucht und zerfliesst, es löst sich leicht in Wasser, lässt sich aus Essigsäure umkrystallisiren; in der Wärme verliert es neben Krystallwasser auch etwas Essigsäure (Fehling).

Ein Doppelsalz, $NaO.C_4H_3O_3 + 2(PbO.C_4H_3O_3) + 3HO$, krystallisirt aus den gemischten Lösungen in monoklinometrischen Krystallen (Rammelsberg).

Essigsaures Nickeloxydul, $NiO.C_4H_3O_3 + 4HO$, bildet

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVII, S. 36. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 116; Chem. Centralbl. 1860, S. 875; Jahresber. 1860, S. 50. — [3]) Buchner's Repert. Bd. LXXVI, S. 346.

apfelgrüne monoklinometrische Krystalle (Schabus, Rammelsberg), die schwach an der Luft verwittern, sich in etwa 6 Thln. kaltem Wasser, nicht in absolutem Alkohol lösen.

Essigsaures Platinoxydul. Die grünliche Auflösung des feuchten Platinoxydulhydrats in Essigsäure trocknet zu einer dunkel grünbraunen Masse ein, die sich nur unvollständig wieder in Wasser auflöst.

Essigsaures Quecksilberoxyd, $HgO . C_4H_3O_3$, wird durch Auflösen von rothem Quecksilberoxyd in heisser Essigsäure und Erkalten des Filtrats erhalten und bildet perlmutterglänzende durchscheinende vierseitige der krystallisirten Borsäure ähnliche Tafeln und Blätter. Sie sind wasserfrei, haben einen scharf metallischen Geschmack, sie lösen sich in 4 Thln. Wasser von 10° C., in nahe 1 Thl. siedendem Wasser. Das Salz ist viel weniger in Alkohol löslich, und nur unter theilweiser Zersetzung; Aether wirkt in ähnlicher Weise zersetzend durch Entziehung von Säure und Bildung von basischem Salz. Auch an der Luft verliert das feste Salz allmälig Essigsäure und überzieht sich mit gelbem basischen Salze. Dagegen lässt es sich ohne erheblichen Verlust an Essigsäure bis zum Schmelzen erhitzen. Beim Kochen mit Wasser verliert das Salz Essigsäure, zu gleicher Zeit findet aber eine theilweise Reduction durch die Essigsäure und Bildung von Oxydulsalz statt.

Essigsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, $HgO . C_4H_3O_3 + NH_3 + 2HO$, vielleicht $(NH_3Hg)O . C_4H_3O_3 + HO$, d. i. essigsaures Mercurammoniumoxyd, wird durch Auflösen von frisch gefälltem noch feuchtem Quecksilberoxyd in gelöstem essigsauren Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten in weissen rhombischen Krystallen erhalten, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen; sie zeigen dem Geruch nach Essigsäure und zersetzen sich allmälig an der Luft. Bei 100° C. verlieren sie ungefähr 30 Proc. an Gewicht und lassen ein gelbes Pulver, welches vielleicht als essigsaures Tetramercurammoniumoxyd zu betrachten ist: $(NHg_4)O . C_4H_3O_3 + 4HO$.

Essigsaures Quecksilberoxyd-Quecksilbercyanid. Eine Lösung von Quecksilberoxyd-Cyanid in Essigsäure liefert beim Abdampfen weisse Krystalle, die Cyan und Essigsäure neben Quecksilber enthalten.

Essigsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O . C_4H_3O_3$, wird durch Verdunsten der Lösung von Quecksilberoxydul in Essigsäure erhalten, besser durch Fällen der heissen Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit essigsaurem Alkali; es scheidet sich hier in weissen perlmutterartig glänzenden talkartig anzufühlenden biegsamen Krystallschuppen ab. Sie sind geruchlos und schmecken schwach metallisch; sie lösen sich in 133 Thln. Wasser von 12° C.; sind unlöslich in Weingeist. Das Salz ist wasserfrei, es wird leicht zersetzt, es schwärzt sich schon am Lichte, besonders feucht oder in der Wärme; es wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, indem sich metallisches Quecksilber abscheidet und zugleich Oxydsalz entsteht. Alkohol soll beim Sieden die Säure entziehen, Quecksilberoxydul zurücklassend. Beim Erhitzen des trockenen essigsauren Quecksilberoxyduls destillirt unreines Essigsäurehydrat von widrigem dem Katzenharn ähnlichem Geruch; es bildet sich weiter Kohlensäure und Kohlenwasserstoff, Quecksilber und etwas Kohle (Garot); zugleich sublimirt sich ein wenig unzersetztes

Salz in weissen Nadeln (Stromeyer). Nach Heintz zersetzt sich das Salz vorsichtig erhitzt bei 250⁰ bis 300⁰ C., wobei Essigsäurehydrat überdestillirt, das neben Aceton eine sauerstoffreiche von der Ameisensäure verschiedene Säure enthält.

Durch Schütteln mit nicht überschüssigem verdünnten wässerigen Ammoniak wird das essigsaure Quecksilberoxydul in ein sammtschwarzes Pulver verwandelt, welches Quecksilberoxydul, Ammoniak und Essigsäure enthält, vielleicht $(N[Hg_2]_3) O . C_4 H_3 O_3 + 2HO$. Es ist wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung eine veränderliche ist, je nach Mengenverhältnissen und nach Temperatur.

Essigsaures Rhodiumoxyd ist, nach Berzelius, mit rother Farbe löslich; mit essigsaurem Natron giebt es ein in Wasser leicht lösliches, in Alkohol unlösliches Doppelsalz.

Essigsaures Silberoxyd, $Ag O . C_4 H_3 O_3$, wird durch doppelte Zersetzung aus kohlensaurem Silber oder durch Auflösen von kohlensaurem Silber in warmer Essigsäure erhalten. Es krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden biegsamen Nadeln von scharfem Metallgeschmack, von 3,128 specif. Gewicht bei 15⁰ C.; es ist wasserfrei, es löst sich in 100 Thln. kaltem Wasser. Beim Erhitzen wird das Salz zersetzt, es entweicht Essigsäurehydrat neben gasförmigen Producten, aber kein Aceton; der Rückstand ist reines Silber. Die wässerige Lösung des Salzes wird durch Wasserstoff schon unter gewöhnlichem Druck zersetzt; sie wird von metallischem Eisen so wie von Eisenoxydulsalzen reducirt.

Essigsaurer Strontian, $Sr O . C_4 H_3 O_3 + 4 HO$, krystallisirt ähnlich wie das Barytsalz und diesem isomorph aus seiner wässerigen Lösung unter 15⁰ C.; die Krystalle verwittern an der Luft.

Aus der wässerigen Lösung des Salzes scheiden sich über 15⁰ C. Krystalle $2 (Sr O . C_4 H_3 O_3) + HO$, ab.

Der essigsaure Strontian löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol.

Anderthalb-saures Salz, $2 Sr O . 3 C_4 H_3 O_3 + 6 HO$, wird wie das entsprechende Barytsalz erhalten, und ist diesem durchaus ähnlich (Fehling).

Essigsaurer u. salpetersaurer Strontian, $2 Sr O . C_4 H_3 O_3 . NO_5 + HO$, krystallisirt aus den mit etwas Essigsäure gemischten Lösungen der Salze in grossen wasserhellen triklinometrischen Tafeln, die luftbeständig sind (v. Hauer[1]), Zepharovich[2]).

Essigsaure Thonerde. Die neutrale Verbindung $Al_2 O_3 . 3 C_4 H_3 O_3$ ist im festen Zustande weder wasserfrei noch wasserhaltend bekannt. Man kann annehmen, dass diese Verbindung in der Lösung von Thonerdehydrat in hinreichend Essigsäure so wie in der durch Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde oder Alaun mit essigsaurem Blei oder Baryt enthaltenen Flüssigkeit enthalten sei; bei der Anwendung von Alaun ist sie gemengt mit Kalisalz (s. Alaunbeize). Nach Crum zerlegt sich die neutrale Verbindung, selbst wenn in Lösung, sogleich in Essigsäure und zweidrittelsaures Salz.

Die Lösung von Thonerde in Essigsäure zersetzt sich leicht in der Wärme; die Gegenwart von anderen Salzen, wie schwefelsauses Kali

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 432. — [2]) Wien. Akad. Ber. Bd. XLI, S. 517.

oder Ammoniak, schwefelsaurer Thonerde u. s. w., befördert die Bildung und Abscheidung von unlöslichem Salz (s. Alaunbeize).

Die wässerige Lösung des Salzes für sich zersetzt sich, wenn sie in verschlossenen Gefässen erhitzt wird, sie enthält dann lösliches Thonerdehydrat und freie Essigsäure, welche letztere nur beim Abdampfen vollständig entweicht (s. lösliches Thonerdehydrat, Bd. I, S. 638).

Zweidrittel-essigsaure Thonerde: 1. Lösliches Salz, $Al_2O_3 . 2C_4H_3O_3 + 4HO$, wird, nach Crum[1]), beim raschen Abdampfen einer dünnen Schicht der Lösung (aus schwefelsaurer Thonerde mit Bleizucker oder besser mit essigsaurem Baryt) unter 38° C. erhalten; es ist weiss, in Wasser vollkommen löslich.

2. Unlösliches Salz: $Al_2O_3 . 2C_4H_3O_3 + 3HO$, scheidet sich aus, wenn man eine wässerige Lösung von essigsaurer Thonerde ($Al_2O_3 . 3C_4H_3O_3$), die etwa 4 bis 5 Proc. Thonerde enthält, mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt; es bildet weisse Krusten und ist in Wasser unlöslich.

Wird die Lösung, statt sie in die Kälte zu stellen, zum Kochen erhitzt, so scheidet sich ein anderes unlösliches Salz, $Al_2O_3 . 2C_4H_3O_3 + 2HO$, als körniges Pulver ab.

Wird eine Lösung von neutraler essigsaurer Thonerde, mit 1 Aeq. Chlornatrium versetzt, erhitzt, so scheidet sich ein basisches Salz als äusserst feines weisses Pulver ab (es enthält 44,6 Thle. Thonerde, 22 Thle. Essigsäure, 5,5 Thle. Salzsäure, 25,9 Thle. Wasser, 2,0 Thle. Chlornatrium).

3. $Al_2O_3 . 2C_4H_3O_3 + 6HO$ bildet sich beim längeren Stehen einer Lösung von gallertartigem Thonerdehydrat in Essig (von 1,06 bis 1,07 specif. Gewicht) in verschlossenen Flaschen; es scheidet sich mehr oder weniger deutlich krystallinisch ab, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnten Säuren (Tissier[2]).

Das Verhalten der essigsauren Thonerde, ihre leichte Umwandlung in unlösliche basische Salze, welche eine Fixirung auf der Gewebfaser ermöglicht, so wie die leichte Verbindung mit Farbstoffen bedingt die Anwendbarkeit von gelöster essigsaurer Thonerde als Beizmittel für Färberei und Druckerei (s. Alaunbeize, Bd. I, S. 399).

Essigsaure Thorerde wird durch Uebergiessen von Thoriumoxydhydrat mit Essigsäure als eine trübe schleimige kleisterartige Masse erhalten, die beim Abdampfen in gelinder Wärme ein schweres milchweisses amorphes Pulver giebt, das sich nur wenig in Wasser löst. Denselben Körper erhält man beim Uebergiessen von feingepulverter kohlensaurer Thorerde mit Essigsäure und Abdampfen.

Essigsaures Titanoxyd wird beim Abdampfen der Lösung als amorphe Gallerte erhalten.

Essigsaures Uranoxyd: $Ur_2O_3 . C_4H_3O_3 + 2HO$ (oder $3HO$). Uranoxyd (unrein durch starkes Erhitzen von salpetersaurem Salz bis zum Anfangen der Sauerstoffentwickelung erhalten) wird in heisser wässeriger Essigsäure bis zur Sättigung gelöst; beim Erkalten krystallisirt über 10° C. das Salz mit $2HO$ in gelben schiefen rhombischen Säulen (Schabus). Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, durch Kochen mit Wasser wird es unter Abscheidung von Uranoxyd-

---

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. VI, p. 216; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 618. — [2]) Compt. rend. T. XLVII, p. 931; Jahresber. 1858, S. 282.

hydrat zersetzt; beim Erkalten der Lösung krystallisirt aber wieder das neutrale Salz. Die Krystalle verlieren bei 275° C. das Krystallwasser und werden gelbroth. Lässt man eine verdünntere wässerige Lösung des Salzes erkalten, so bilden sich unter + 10° C. gelbe Quadratoctaëder von $Ur_2O_3 . C_4H_3O_3 + 3HO$ (Schabus), welche bei 100° C. 1 Aeq. und erst bei 275° C. die beiden letzten Aequivalente Wasser verlieren.

Das essigsaure Uranoxyd hat grosse Neigung meist leicht krystallisirbare Doppelsalze zu bilden, welche durch Mischen der betreffenden Salzlösungen und Abdampfen erhalten werden; sie sind zum Theil von Wertheim[1]), einige von Weselsky[2]) untersucht. Sie haben alle (mit Ausnahme des Blei- und Kadmiumdoppelsalzes) die Formel: $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + RO . C_4H_3O_3 + xHO$ (viele 6 HO). Sie enthalten meistens Krystallwasser, welches zum Theil erst bei höherer Temperatur (180° bis 275° C.) vollständig fortgeht; beim Glühen an der Luft hinterlassen sie meistens Uranoxyd, verbunden mit dem betreffenden Metalloxyde.

Essigsaures Uranoxyd-Ammoniumoxyd, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + NH_4O . C_4H_3O_3 + 6HO$, krystallisirt aus der Lösung, welche zweckmässig etwas überschüssiges essigsaures Ammoniak enthält, in gelben seidenglänzenden Nadeln. Sie sind leicht in Wasser löslich, werden beim Kochen damit nicht zersetzt; bei 100° C. verlieren sie alles Krystallwasser.

Essigsaurer Uranoxyd-Baryt: $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + BaO . C_4H_3O_3 + 6HO$. Kleine gelbe leicht in Wasser lösliche Krystallflittern; sie verlieren das Wasser vollständig erst bei 275° C. und werden dann rothgelb.

Essigsaures Uranoxyd-Bleioxyd, $Ur_2O_3 . C_4H_3O_3 + PbO . C_4H_3O_3 + 6HO$, krystallisirt in blassgelben büschelförmig vereinigten Nadeln, die das Krystallwasser erst bei 275° C. verlieren.

Essigsaures Uranoxyd-Kadmiumoxyd, $(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + CdO . C_4H_3O_3 + 5HO$, krystallisirt in Krystallen des rhombischen Systems, die denselben Dichroismus wie das Magnesiumsalz zeigen; sie schmelzen bei 180° C. in ihrem Krystallwasser und verlieren es bei dieser Temperatur vollständig.

Essigsaures Uranoxyd-Kali, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + KO . C_4H_3O_3 + 2HO$, bildet gelbe quadratische Säulen, die durch die Flächen eines spitzen Quadratoctaëders zugespitzt sind; das Salz wird bei 275° C. gelbroth und wasserfrei.

Essigsaurer Uranoxyd-Kalk, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + CaO . C_4H_3O_3 + 8HO$, bildet schwefelgelbe rhombische Krystalle, ist leicht in Wasser löslich, verändert sich nicht an der Luft, bei 200° C. getrocknet ist es wasserfrei.

Essigsaures Uranoxyd-Kobaltoxydul, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + CoO . C_4H_3O_3 + 7HO$, ist dem Nickelsalz isomorph, hat eine grünlich braune Farbe, wird bei 180° C. getrocknet grauviolett.

Essigsaure Uranoxyd-Magnesia, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + MgO . C_4H_3O_3 + 8HO$, bildet rectanguläre, mit 4 Rhombenoctaë-

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 227. — [2]) Ebendas. Bd. LXXV, S. 55. Die krystallographischen Bestimmungen dieser Salze sind von Grailich: Dessen krystallogr.-optische Untersuchungen. Wien u. Olmütz 1858.

derflächen zugespitzte Säulen, verliert bei 275° C. alles Krystallwasser (Wertheim).

Ein Salz, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + MgO . C_4H_3O_3 + 12HO$ krystallisirt in rhombischen Säulen, es zeigt den Dichroismus stärker als salpetersaures Uranoxyd; über Schwefelsäure getrocknet verliert es 6 Aeq., bei 200° C. alles Krystallwasser (Weselsky).

Essigsaures Uranoxyd-Manganoxydul, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + MnO . C_4H_3O_3 + 12HO$, ist gelb, krystallisirt wie das Magnesiasalz; die Krystalle verwittern leicht; bei 100° C. getrocknet sind sie wasserfrei.

Essigsaures Uranoxyd-Natron, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + NaO . C_4H_3O_3$, krystallisirt in gelben regulären Tetraëdern, deren Ecken mit den Flächen eines Rhombendodekaëders abgestumpft sind. Die Krystalle sind wasserfrei und haben ein specif. Gewicht von 2,55; sie werden durch längeres Liegen an der Luft undurchsichtig; ihr optisches Verhalten ist von Marbach[1]) untersucht.

Essigsaures Uranoxyd-Nickeloxydul, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + NiO . C_4H_3O_3 + 7HO$, bildet rhombische smaragdgrüne Krystalle, die luftbeständig sind und erst bei 100° C. Wasser verlieren; bei 180° C. getrocknet sind sie wasserfrei.

Essigsaures Uranoxyd-Silberoxyd, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + AgO . C_4H_3O_3 + 2HO$, krystallisirt in grünlichen Krystallen, isomorph mit dem Kalisalz; es löst sich leicht in kaltem Wasser; beim Kochen mit Wasser wird das Salz zersetzt und es bleibt rothes Uranoxyd-Silberoxyd zurück; bei 275° C. getrocknet sind die Krystalle wasserfrei.

Essigsaurer Uranoxyd-Strontian, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + SrO . C_4H_3O_3 + 6HO$, bildet schwefelgelbe quadratische Krystalle, verhält sich wie das Kalksalz.

Essigsaures Uranoxyd-Zinkoxyd, $2(Ur_2O_3 . C_4H_3O_3) + ZnO . C_4H_3O_3 + 7HO$, bildet schwefelgelbe, mit dem Nickeloxydulsalz isomorphe Krystalle und verhält sich auch sonst wie dieses. Das bei 180° C. getrocknete Salz ist schmutziggrau und wasserfrei.

Essigsaures Uranoxydul wird mit Uranoxydsalz verunreinigt erhalten, wenn man die Lösung von Uranoxydulhydrat in Essigsäure verdunstet; es bildet eine dunkelgrüne aus feinen Krystallnadeln bestehende Masse.

Essigsaures Vanadiumoxyd. Concentrirte wässerige Essigsäure löst Vanadiumoxydhydrat mit schön blauer Farbe; beim freiwilligen Verdunsten wird die Flüssigkeit grün und setzt dunkelgrüne mikroskopische Krystalle (Würfel und kurze Prismen) ab, die sich in Wasser sehr langsam mit grüner Farbe lösen (Berzelius).

Essigsaures Wismuthoxyd. Aus der warmen Mischung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali schiesst das Salz beim Erkalten in talkartigen Blättchen an.

Essigsaure Yttererde, $YO . C_4H_3O_3 + 2HO$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der neutralen Lösung leicht in farblosen oder blassrothen rhombischen Säulen, die mit drei Flächen zugespitzt sind. Sie lösen sich in 9 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser, sind auch in Weingeist löslich. Sie sind luftbeständig, verlieren aber bei 100° C. alles Krystallwasser.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 412; Jahresber. 1855, S. 144.

Essigsaures Zinkoxyd, $ZnO . C_4H_3O_3 + 3HO$, bildet sich beim Lösen von Zinkmetall oder Zinkoxyd in Essigsäure, so wie beim Ausfällen von gelöstem essigsauren Blei mit Zink. Das Salz krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der kalten oder beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in zarten perlmutterartig glänzenden sechsseitigen Tafeln oder in Prismen des monoklinometrischen Systems (Rammelsberg), die ein specif. Gewicht = 1,718 haben, schwach sauer reagiren und sich leicht in Wasser lösen. Aus der Lösung efflorescirt das Salz in moosähnlichen Dendriten; die Lösung wird vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Krystalle verlieren bei mittlerer Temperatur an der Luft etwas Wasser und Essigsäure, und lösen sich dann nicht mehr vollständig in Wasser auf. Stärker erhitzt schmelzen sie im Krystallwasser und werden wasserfrei.

Beim Erhitzen wird das trockene Zinksalz zersetzt, neben Aceton, Kohlensäure und anderen Zersetzungsproducten bildet sich ein krystallinisches Sublimat, vielleicht saures essigsaures Zink oder neutrales wasserfreies Salz mit anhängender Essigsäure (s. unten), während Zinkoxyd und Kohle zurückbleibt. Wird die Lösung des essigsauren Zinks in der Wärme verdampft, so scheidet sich hierbei $ZnO . C_4H_3O_3 +$ [illegible]HO in weissen Salzrinden ab.

2. Saures Salz. Eine solche Verbindung scheint das bei der trockenen Destillation von neutralem Zinkacetat erhaltene Sublimat zu sein; es raucht an der Luft, riecht nach Essigsäure, es verliert an der Luft so wie beim Erhitzen mit Wasser Essigsäure und hinterlässt zuletzt neutrales Salz. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt wieder theilweise ohne Zersetzung.

Dem Sublimat ähnliche Blättchen bilden sich beim Auflösen von trockenem neutralen Zinkacetat in concentrirter Essigsäure (Völckel[1]).

3. Basisches Salz. Die Lösung von neutralem essigsauren Zink löst in der Wärme noch Zinkoxyd auf; die Lösung gesteht nach dem Abdampfen beim Erkalten zu einer Gallerte, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann ein sehr basisches Salz als lockeres Pulver ab.

Essigsaures Zinnoxyd. Zinnoxydhydrat in Essigsäure gelöst giebt beim Abdampfen eine gelbliche amorphe Masse.

Essigsaures Zinnoxydul. Zinn löst sich in kochender wässeriger Essigsäure langsam unter Wasserstoffentwickelung, das Oxydulhydrat löst sich leicht. Beim Verdampfen der so oder durch Zersetzung von Zinnchlorür mit Bleizucker erhaltenen Lösung zur Syrupdicke und Uebergiessen mit Weingeist scheidet sich das Oxydulsalz in farblosen kleinen festen Krystallen ab, die in Lösung sehr leicht Sauerstoff absorbiren und dann Oxydhydrat abscheiden.

Essigsaure Zirkonerde. Die Lösung von Zirkonerde in Essigsäure liefert beim Abdampfen ein amorphes Pulver, welches herbe schmeckt und sich leicht in Wasser oder Weingeist löst. *Fe.*

Essigschwefelsäure, s. unter Essigsäure Abkömmlinge, S. 900.

Essigspiritus, brenzlicher, syn. Aceton.

Essonit, syn. Hessonit.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 220.

Ester (*Ethers du troisième genre*) oder Naphten nennt L. Gmelin die sogenannten Verbindungen von Aethyloxyd oder ähnlichen Körpern mit Sauerstoffsäuren; der Name wird dann nach dem Radical Formester (Methyloxydsalze), Vinester (Aethyloxydsalze) und Mylester (Amyloxydsalze) bezeichnet; die zusammengesetzten Aetherarten haben dann z. B. die Namen Kohlensäure-Vinester, Ameisen-Mylester u. s. w.

Ethal, syn. **Aethal** od. **Cetyloxydhydrat** (s. Bd. II, 2, S. 926).

Ethenide, *Ethénides*, nennt Laurent[1]) die Stammkerne.

Eucalyn s. unter **Eucalyptus**.

Eucalyptus. Eine Art dieser in Australien wachsenden Pflanze liefert bei der Destillation mit Wasser ein dem Cajeputöl ähnliches ätherisches Oel. Von verschiedenen Arten Eucalyptus stammt die sogenannte australische Manna, eine weisse lockere körnige Masse, in welcher Johnston[2]) einen krystallisirbaren Zucker fand, der lufttrocken, nach ihm, $C_{12} H_{12} O_{12} + 2 HO$ und identisch mit Traubenzucker ist; nach Berthelot[3]) hat der Zucker die angegebene Zusammensetzung, ist aber eigenthümlich von Traubenzucker verschieden und in seinen Reactionen dem Rohrzucker sehr ähnlich, er nennt ihn daher Melitose; seinem Verhalten nach ist er eine Verbindung von Traubenzucker mit dem isomeren Eucalyn (s. unten). Er krystallisirt aus Wasser in feinen verfilzten Nadeln, die sich in ähnlicher Menge in Wasser oder Alkohol lösen wie Mannit und schwach süss schmecken; die wässerige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, $[\alpha] = + 60^0$ ungefähr.

Die Melitose verliert bei 100° C. 2 Aeq. Wasser, bei 130° C. geht dann noch mehr Wasser fort, die Masse färbt sich gelb, bei stärkerem Erhitzen zeigt sich der Geruch nach verbranntem Zucker, worauf der Körper verkohlt. Mit Salzsäure erhitzt, verwandelt die Melitose sich in eine schwarze unlösliche Substanz; durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt sie sich in eine krystallisirbare Masse, welche schwächer das Licht polarisirt, durch Alkalien gelb gefärbt wird und weinsaures Kupferoxyd-Kali reducirt. Salpetersäure verwandelt Melitose in Schleimsäure und Oxalsäure. Baryt verändert die Melitose beim Erhitzen nicht. In wässeriger Lösung zerfällt die Melitose durch Einwirkung von Bierhefe in Kohlensäure, Weingeist und Eucalyn:

$$\underbrace{2 . C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Melitose}} = 2 (C_2 O_4) + 2 C_4 H_6 O_2 + \underbrace{C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Eucalyn.}}$$

Das Eucalyn, welches hier zurückbleibt, im Vacuum bei 100° C. getrocknet ist $= C_{12} H_{12} O_{12}$, eine syrupartige rechts polarisirende Substanz ($[\alpha]_r = + 50^0$ ungefähr); es färbt sich schon bei 110° C., bei 200° C. wird es schwarz und unlöslich; Schwefelsäure und Salzsäure zerstören es leicht, durch Erhitzen mit Baryt wird es braun; weinsaures

---

[1]) Gmel. organ. Chem. Bd. I, S. 21. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 485; Berzelius, Jahrb. Bd. XXIV, S. 455. — [3]) Compt. rend. T. XLI, p. 392; Annal. de chim. et de phys. [3.] p. 66; Chem. Centralbl. 1855, S. 699.

Kupferoxyd-Kali wird dadurch leicht reducirt, dagegen lässt es sich durch Hefe nicht in Gährung versetzen, auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es nicht gährungsfähig. *Fe.*

Euchema spinosum Ag., das sogenannte Agar-Agar (s. Bd. I, S. 379) enthält, nach Oudemanns[1]), die gewöhnlichen Pflanzenbestandtheile.

Euchlorglimmer, prismatischer, syn. Kupferschaum oder Tirolit.

Euchlorglimmer, rhomboëdrischer, syn. Chalkophyllit s. Bd. II, 2, S. 938.

Euchlorine nannte Davy ein vermeintliches Oxyd des Chlors, welches er später als ein Gemenge von Chlor mit einem Chloroxyd betrachtete (s. Chlorochlorsäure Bd. II, 2, S. 1159).

Euchlor-Malachit oder pyramidaler Euchlorglimmer, syn. Uranglimmer (s. d. Art.).

Euchlorsalz, syn. Uranvitriol.

Euchroit, prismatischer Smaragdmalachit, $4CuO.AsO_5 + 7HO$ nach den Analysen von Turner[2]), Kühn[3]) und Wöhler[4]), zu Libethen bei Neusohl in Ungarn auf quarzigem Glimmerschiefer aufgewachsene Krystalle bildend, kurzprismatische Combinationen des orthorhombischen Prismas $\infty P = 117^0 20'$ mit $\infty \breve{P} 2 = 78^0 48'$, $0P$, $\breve{P}\infty = 87^0 52'$ und anderen Gestalten, Spuren von Spaltungsflächen sind parallel ∞P und $\breve{P}\infty$, der Bruch ist muschlig bis splittrig. Smaragdgrün, glasartig glänzend, durchsichtig bis durchscheinend, Strich apfelgrün; Härte = 3,5 bis 4; specif. Gewicht = 3,35 bis 3,45. Im Glaskolben erhitzt, wird der Euchroit, Wasser gebend, gelblich grün und zerreiblich, vor dem Löthrohre schmilzt er in der Platinzange und erkaltet zu einer grünlich grauen krystallinischen Masse, auf Kohle Arsengeruch entwickelnd schmilzt er zu weissem Arsenkupfer und giebt zuletzt ein Kupferkorn; mit Kohlenpulver im Glasrohre geglüht, giebt er ein Sublimat von arseniger Säure und Arsen; in Salpetersäure ist er auflöslich. *K.*

Euchron von Wöhler, Euchronoxyd von Fischer, siehe unter Euchronsäure Zersetzung durch Zink.

Euchronsäure[5]) (von εὔχροος, wegen der schönen Farbe, welche dieser Körper bei seinen charakteristischen Reactionen zeigt). Zersetzungsproduct des mellithsauren Ammoniumoxyds; von Wöhler (1841) entdeckt. Formel der trockenen Säure: $C_{12}H_2NO_8 = 2HO.C_{12}NO_6$; nach Laurent und Gerhardt wahrscheinlich $C_{24}H_4N_2O_{16}$;

---

[1]) Archiv der Pharm. [2.] Bd. LXXXVII, S. 283. — [2]) Edinb. Journ. of Science T. II, p. 303. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 128. — [4]) Ebendas. S. 285. — [5]) Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 273. — Schwarz, Ebendas. Bd. LXVI, S. 46. — Fischer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 113. — Laurent, Compt. rend. T. XXXI, p. 349; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 178, Bd. LI, S. 245. — Gerhardt, Traité de chim. org. 1854, T. III, p. 835.

es bildet sich beim Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak, indem hier die Bestandtheile von Ammoniak und Wasser ausgeschieden werden:

$$3(NH_4O \cdot C_4O_3) = C_{12}H_2NO_8 + N_2H_6 + 4HO.$$

Laurent und Gerhardt halten die Euchronsäure für eine Aminsäure des mellithsauren Ammoniaks, welche Ansicht über die Constitution der Euchronsäure Wöhler und Schwarz nicht theilen.

Um Euchronsäure darzustellen, erhitzt man zerriebenes verwittertes mellithsaures Ammoniumoxyd, dünn ausgebreitet auf einer Porcellanschale, in einem Oelbade (nach Schwarz besser über freiem Kohlenfeuer) mehrere Stunden lang und unter Umrühren bei einer Temperatur höchstens zwischen 150° und 160° C., oder so lange, als es noch nach Ammoniak riecht. Wird diese Temperatur überschritten, so entstehen secundäre Zersetzungsproducte und wenig Euchronsäure; erhitzt man weniger stark, so bleibt viel Salz unverändert. Nach beendigter Zersetzung hat man ein blassgelbes Pulver, ein Gemenge von Paramid, das in Wasser unlöslich ist, und von euchronsaurem Ammoniak, welches mit Wasser ausgezogen wird. Man rührt die Masse mit Wasser an, digerirt sie damit längere Zeit bei 30° bis 40° C., bringt sie auf ein Filter, lässt die Lösung ablaufen und wäscht dann das Paramid so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Durchgelaufene nicht mehr sauer reagirt. Die erhaltene Lösung wird zur Trockne verdunstet, wobei das euchronsaure Ammoniak in Gestalt einer weissen kaum krystallinischen Masse zurückbleibt. Man löst es in der kleinsten nöthigen Menge siedenden Wassers auf und vermischt noch heiss mit Salzsäure oder Salpetersäure. Beim Erkalten scheidet sich die Euchronsäure als weisses Krystallpulver ab, und nach dem völligen Erkalten bleibt nur sehr wenig aufgelöst. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus siedend heissem Wasser.

Die Euchronsäure krystallisirt in sehr niedrigen geschoben vierseitigen Prismen, die häufig eigenthümlich zu Zwillingen verwachsen sind. Zuweilen erhält man sie in gelblichen und grösseren Krystallen, in Form verschieden von den farblosen Krystallen, aber dann enthält sie Ammoniak. Die Euchronsäure ist sehr schwer löslich, reagirt aber stark sauer und schmeckt ungefähr wie *Cremor tartari*. In der Wärme verlieren die Krystalle 10,5 Proc. Wasser und werden undurchsichtig, ohne zu zerfallen. Die verwitterte Säure lässt sich ohne Veränderung bis wenigstens 280° C. erhitzen. Weiter erhitzt schmilzt sie unter Kochen und Zersetzung, indem sich Cyanammonium und ein tiefgrünes bitter schmeckendes Sublimat bilden. In ihrer Auflösung in Wasser wird sie bei der Siedehitze nur sehr langsam verändert; indessen findet man in der Mutterlauge, woraus sie krystallisirt ist, stets eine kleine Menge eines Ammoniaksalzes. Erhitzt man aber Euchronsäure mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis zu 200° C., so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser vollständig in saures mellithsaures Ammoniumoxyd. — Von Salzsäure oder Salpetersäure erleidet sie keine Veränderung.

Am ausgezeichnetsten ist das Verhalten der Euchronsäure zu Zink. Sie wird dadurch in einen tiefblauen Körper, Euchron von Wöhler, Euchronoxyd nach Fischer, umgeändert, der sich auf das Zink niederschlägt, und zwar ohne Wasserstoffgasentwickelung. Stellt man das blanke Metall in eine Auflösung von Euchronsäure, so färbt sich seine Oberfläche augenblicklich prächtig blau. Die Farbe ist so inten-

siv, dass sich die geringste Spur von Euchronsäure zu erkennen giebt, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf blankes Zink bringt. Der blaue Körper löst sich nicht vom Metall ab, auch nicht, wenn man es in eine im Sieden befindliche Lösung stellt. In diesem Falle wird er nach und nach so intensiv blau, dass er schwarz aussieht, jedoch mit einem deutlichen Scheine ins Rothe, wie Indigo. Durch Eintauchen des Zinks in verdünnte Salzsäure löst er sich ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet er eine schwarze Masse, die kein Zink enthält. Beim gelindesten Erwärmen, selbst auf Papier, wird er augenblicklich durch und durch weiss und ist dann wieder in Euchronsäure verwandelt. Was dieser Körper eigentlich ist, konnte wegen der Seltenheit des Materials bis jetzt nicht ausgemittelt werden; nach seiner Entstehungsweise und seinem Verhalten beim Erhitzen zu schliessen, ist er entweder eine niedrigere Oxydationsstufe des Radicals der Euchronsäure, oder er ist, wie der farblose Indigo, eine neu gebildete Wasserstoffverbindung. In Ammoniak sowie in kaustischem Kali löst er sich mit der prachtvollsten und intensivsten Purpurfarbe auf. Aber in dieser Auflösung ist er in Berührung mit der Luft so leicht veränderlich, dass die Flüssigkeit sogleich anfängt sich von der Oberfläche aus zu entfärben, und dass es hinreicht, sie zu bewegen oder auszugiessen, um sie vollkommen farblos zu machen. Kadmium verwandelt die Euchronsäure wie Zink in Euchron; Eisen bewirkt dieselbe Zersetzung und Färbung bei vollständigem Abschluss von Luft, dagegen nicht bei Zutritt von Luft (Fischer). Wird eine Lösung von Euchronsäure mit aufgelöstem Eisenchlorür vermischt und dann ein Alkali hinzugefügt, so nimmt der voluminöse tief veilchenblaue Niederschlag von grosser Schönheit der Farbe an der Luft beim Abfiltriren sehr rasch die Farbe des Eisenoxydhydrats an. Wird die Lösung von Euchronsäure mit Zink, Kadmium oder Eisen und Kalilauge versetzt, so bildet sich sogleich die purpurrothe Lösung. Auch durch den galvanischen Strom entsteht in der Auflösung von Euchronsäure in einem Alkali das Euchron am negativen Pol.

Die Euchronsäure bildet mit den Basen Salze, welche auf 12 At. C theils RO theils 2 RO enthalten; im wasserfreien Zustande sind die neutralen Salze vielleicht $2\,RO \,.\, C_{12}NO_6$. Von den euchronsauren Salzen sind nur wenige untersucht; die Salze der Erdalkalien und der schweren Metalloxyde sind wenig löslich; die euchronsauren Alkalien sind in Wasser löslich. Bei Einwirkung von überschüssigen stärkeren Basen bei Gegenwart von Wasser gehen die euchronsauren Salze in mellithsaure Salze über unter Entwickelung von Ammoniak. Sie zeichnen sich durch das Verhalten gegen Zink aus und sind dadurch leicht zu erkennen.

Euchronsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O \,.\, HO \,.\, C_{12}NO_6$, wird aus dem Rückstand des mellithsauren Ammoniaks nach dem Erhitzen erhalten, es bildet beim Verdampfen der Lösung weisse Salzrinden, die kaum krystallinisch sind, es löst sich wenig und langsam in kaltem Wasser; die Lösung reagirt sauer. Bei 200° C. getrocknet hat das Salz die angegebene Zusammensetzung.

Euchronsaurer Baryt: $2\,BaO \,.\, C_{12}NO_6 \,.\, HO + 2\,HO$. Die Euchronsäure fällt nicht Chlorbarium, aber bei gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak bildet sich das Barytsalz als ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Wird Barytwasser langsam in eine warme überschüssige Lösung von Euchronsäure getropft, so bildet sich ein blassgelber pulvriger Niederschlag: $BaO . HO . C_{12} NO_6$ (Schwarz).

Euchronsaures Bleioxyd: $PbO . C_{12} NO_6 + HO$ (bei 160° C. getrocknet). Wird eine siedendheisse Lösung von Euchronsäure mit einer verdünnten Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt, so scheidet sich das euchronsaure Blei beim Erkalten in mikroskopisch gelben Krystallen ab, die ein lebhaft gelbes Pulver bilden; erhält man die Flüssigkeit, so lange das Salz noch gelöst ist, noch länger im Sieden, so entsteht ein schwerer weisser Niederschlag von mellithsaurem Bleioxyd. Das lufttrockene euchronsaure Salz verliert bei 160° C. erhitzt 4 Aeq. Wasser, bei 200° C. erhitzt, geht noch mehr Wasser fort, dessen Menge nicht bestimmt ist, wahrscheinlich ist das ganz trockene Salz $2 PbO . C_{12} NO_6$.

Euchronsaures Silberoxyd, $2 AgO . C_{12} NO_6$ (nahe bei 200° C. getrocknet), ist ein blass schwefelgelbes schweres Pulver, welches aus einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd durch freie Euchronsäure gefällt wird. Anfangs löst sich der Niederschlag beim Umschütteln wieder auf. Dieses Salz löst sich nicht in Ammoniak auf; es wird aber dadurch verändert und farblos, und schlämmt sich dann so auf, dass beim Filtriren der grösste Theil durch das Papier geht. Durch Salzsäure wird das Salz leicht zersetzt, ohne Veränderung der Euchronsäure. Beim Erhitzen zersetzt das trockene Salz sich ruhig, unter Abscheidung von viel Kohle und Entwickelung eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases, das anfangs aromatisch, wie verbrennende Mellithsäure, nachher wie Cyansäure riecht. Das bei 150° C. getrocknete Salz verliert bei nahe 200° C. noch 2,4 Procent Wasser; stärker erhitzt, wird das Salz zersetzt. *Fe.*

Euchysiderit ist ein Augit [1]) von Bryce genannt worden.

Eudialyt, rhomboëdrischer Almandinspath, $3 RO . 2 SiO_3$, worin RO vorwiegend Natron, Kalk, Zirkonerde und Eisenoxydul mit wenig Manganoxydul, Kupferoxyd und Kali, es enthält auch etwas Chlormetall nach den Analysen von C. Rammelsberg [2]) und Damour [3]), früher analysirt von Gruner [4]), Pfaff [5]) und Stromeyer [6]), von Kangerdluarsuk in Grönland, krystallisirt, krystallinisch-körnig, derb und eingesprengt vorkommend. Die deutlich basisch spaltbaren Krystalle bilden vorherrschend ein spitzes Rhomboëder mit dem Endkantenwinkel = 73° 30′, in Combination mit den Basisflächen, dem Prisma R ∞ und anderen Gestalten; der Bruch ist uneben bis muschlig. Bläulich bis bräunlich roth, glasartig glänzend, durchscheinend bis undurchsichtig; Strich weiss; Härte = 5,0 bis 5,5; specif. Gewicht = 2,9. Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht zu einem lichtgrünen Glas, im Phosphorsalz schwillt die ausgeschiedene Kieselsäure so stark an, dass die Perle die Kugelgestalt verliert. In Salzsäure ist er löslich, Kieselgallerte abscheidend. — Mit diesem grönländischen Minerale stimmt das von Scheerer Eukolit genannte Mineral von Brevig in Norwegen so überein, dass man es, nach den Ana-

---

[1]) Glocker's Grundriss d. Min. S. 403. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXIII, S. 145. — [3]) Compt. rend. T. XLIII, p. 1197. — [4]) Gilb. Annal. Bd. XIII, S. 491. — [5]) Schweigg. Journ. Bd. XXIX, S. 1. — [6]) Gilb. Annal. Bd. LXIII, S. 379.

lysen Scheerer's[1]) und Damour's[2]), recht gut damit vereinigen kann. Es unterscheidet sich nur durch braunere Farbe, durch deutlichere prismatische Spaltbarkeit, die bei jenem in Spuren hervortritt, etwas Cergehalt und das wenig höhere specif. Gewicht = 3,0. Ein Hauptunterschied liegt allein in dem optischen Verhalten, indem der Eudialyt positive, der Eukolit negative doppelte Strahlenbrechung besitzt. *K.*

Eudiometer s. Analyse, volumetrische, für Gase Bd. I, S. 930.

Eudiometrie, syn. Analyse, volumetrische, für Gase, gasometrische Analyse, Bd. I, S. 930.

Eudnophit, in der Zusammensetzung mit Analcim übereinstimmend, wie die Analysen von J. B. v. Bork und N. J. Berlin[3]) zeigen, wurde von P. H. Weibye[4]) für eine neue Species gehalten, weil die Krystalle orthorhombisch befunden wurden. N. B. Möller[5]) sprach sich für die Identität mit Analcim aus und erklärte die abweichend angegebene Gestalt als auf einem Irrthum beruhend. Andere Unterschiede von Analcim zeigt dieses auf der Insel Lamö bei Brevig in Norwegen gefundene Mineral nicht. *K.*

Eugenäthyl s. unter Eugensäure.

Eugenallophansäure s. unter Eugensäure, Einwirkung von Cyansäure, S. 949.

Eugenesit nannte F. v. Kobell[6]) das Palladium von Tilkerode am Harz, welches hexagonal krystallisirt und hexagonal prismatisch spaltbar ist.

Eugenglanz, syn. Polybasit.

Eugenin, Nelkenkamphor. Eine krystallinische Substanz, welche sich aus dem über Nelken (von *Eugenia caryophyllata* L.) destillirten Wasser beim Stehen absetzt. Von Bonastre (1834) entdeckt. Formel nach Dumas $C_{20}H_{12}O_4$, demnach ist dieser Körper isomer mit der Eugensäure, sein Atomgewicht ist nicht ermittelt. Er ist weiss, hat perlmutterglänzende Blättchen, riecht und schmeckt schwach nach Nelkenöl, löst sich nicht in Wasser, aber in jedem Verhältniss in Alkohol oder Aether, durch Salpetersäure wird er blutroth (Bonastre[7]). *Fe.*

Eugenol, syn. Eugensäure.

Eugensäure, Eugenol von Cahours, Nelkensäure[8]). Der sauerstoffhaltende Bestandtheil des Nelkenöls. Formel: $C_{20}H_{12}O_4$.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 222 und Bd. LXXII, S. 565. — [2]) Compt. rend. T. XLIII, p. 1197. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXIX, S. 303. — [4]) Ebendas. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 318. — [6]) Dessen Mineral-Namen S. 93. — [7]) Journ. de pharm. (1834), T. XX, p. 565; Annal. d. Pharm. Bd. XIII, S. 91.

[8]) Bonastre, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXV, p. 274. — Dumas, Ibid. T. LIII, p. 164; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IX, S. 65, Bd. XXVII, S. 151. — Ettling, Ebend. Bd. IX, S. 68. — Böckmann, Ebend. Bd. XXVII, S. 155. — Stenhouse, Pharm. Journ. Transact. T. XIV, p. 319; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 103. — Church, Phil. Mag. [4.] T. IX, p. 256; Pharm. Centralbl. 1855, S. 400. — Calvi, Cimento T. III, p. 419; Annal. d. Chem. u. Pharm.

Dieser Körper ist zuerst von Bonastre im Nelkenöl entdeckt; von Ettling zuerst rein dargestellt und untersucht; weitere Untersuchungen sind von Dumas, Böckmann, Cahours, Williams u. A. Ettling und Böckmann fanden die Formel $C_{20}H_{12}O_4$ oder $C_{24}H_{15}O_5$, letztere nahm auch Stenhouse an; Dumas hat die Formel der Säure = $C_{20}H_{12}O_5$ genommen, vielleicht $C_{20}H_{13}O_5$, was gleich $C_{20}H_{12}O_4 + HO$ wäre. Spätere mehrfache Untersuchungen von Gerhardt, Church, Cahours, Williams, Brüning und Baeyer kommen alle übereinstimmend zu der Formel $C_{20}H_{12}O_4$ oder $HO . C_{20}H_{11}O_3$. Er findet sich, nach Stenhouse, auch im Zimmtblätteröl.

Zur Abscheidung der Eugensäure aus dem Nelkenöl (s. d.) wird dasselbe mit etwa dem gleichen Volumen starker Kali- oder Natronlauge gemischt, durch Erhitzen wird der beigemengte Kohlenwasserstoff verjagt, worauf der Rückstand mit Säure versetzt und durch Destillation am besten im Kohlensäurestrom gereinigt wird.

In ähnlicher Weise wird Nelkensäure durch Behandlung von Zimmtblätteröl dargestellt (Stenhouse). Man kann auch das eugensaure Alkali in wässeriger Lösung von dem abgeschiedenen indifferenten Oel mittelst einer Pipette trennen, und die alkalische Lösung durch Säure zersetzen; die abgeschiedene Nelkensäure wird dann abgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Eugensäure ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, sie riecht stark nach Nelkenöl und hat einen gewürzhaften brennenden Geschmack; ihr specif. Gewicht ist 1,079; 1,076 nach Stenhouse, 1,0684 bei 4°C. nach Williams. Die Säure siedet bei 243° C. (Ettling), 242° C. (Stenhouse), 240° C. (Brüning), 251° C. (Williams[1]).

Die Nelkensäure färbt sich, wenn sie im Sieden erhalten wird, nach kurzer Zeit braun und hinterlässt bei der Destillation einen dunkelgefärbten Rückstand; das specifische Gewicht des Dampfes ward von Dumas zu 6,4, von Calvi zu 6,4 bis 6,6 gefunden, wahrscheinlich hatte hier durch die Einwirkung der Luft schon eine Zersetzung stattgefunden; bei Anwendung eines mit Wasserstoffgas gefüllten Ballons fand Williams das specif. Gewicht zu 5,8, während die Berechnung nach $C_{20}H_{12}O_4$ auf 4 Vol. es = 5,7 geben würde.

Die Nelkensäure zersetzt sich leicht an der Luft, färbt sich dunkel und verharzt. Durch Destillation über wasserfreiem kaustischen Baryt verwandelt sie sich, nach Calvi, in ein indifferentes Oel, welches aber noch die gleiche Zusammensetzung und Dampfdichte hat wie die Eugensäure; nach Church bildet sich ein bei 142°C. siedender Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich $C_{18}H_{12}$, also isomer mit Cumol und Mesitol.

Salpetersäure zersetzt die Eugensäure und giebt ein braunes Harz

---

Bd. XCIX, S. 242; Chem. Centralbl. 1856, S. 829. — Brüning; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 202. — Williams, Chem. Gaz. 1858, p. 170; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 238. — Cahours, Compt. rend. T. XLVI, p. 220; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 201; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 312. — Baeyer, Ebend. Bd. CXIV, S. 163.

[1]) Dumas hatte den Siedepunkt zu 154° C. angegeben, dies muss ein Schreibfehler sein und 254° C. heissen sollen, wie Williams annimmt; oder rührt dies von Beimengung fremder Körper her; doch kann nicht wohl die Beimengung von etwas eugensaurem Aethyl, wie Böckmann vermuthet, diesen soviel niedrigeren Siedepunkt veranlassen.

und Oxalsäure; durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid bildet sich ein wie Chlormethyl mit grüner Flamme brennendes Gas.

Die Eugensäure absorbirt reichlich Cyansäuredampf und verwandelt sich in eine dicke Masse, welche aus heissem Alkohol gelöst lange seideglänzende Nadeln von Eugenallophansäure giebt $= C_{24}H_{14}N_2O_8$ oder $C_{20}H_{12}O_4 . 2 (C_2NHO_2)$. Diese Säure ist geruchlos und geschmacklos, sie ist luftbeständig und löst sich nicht in Wasser, und wenig in kaltem aber leicht in heissem Weingeist und in Aether. Sie zersetzt sich beim Erhitzen in Eugensäure und Cyanursäure; mit Barythydrat und Wasser zusammengerieben, bildet sich eugensaurer und allophansaurer Baryt. Auch concentrirte Säuren zersetzen diese Doppelsäure leicht (Baeyer).

Die Chlorüre von Benzoyl, Anisyl, Cumyl oder Toluyl lösen sich, nach Cahours, in Eugensäure in der Kälte auf, ohne sie zu zersetzen; beim Erwärmen entwickelt sich reichlich Salzsäure, die Substanz wird braun, verdickt sich oder erstarrt, oft erst beim längeren Stehen; durch Behandeln mit wässeriger Kalilauge kann das überschüssige Chlorür so wie freie Eugensäure entfernt werden, worauf nach dem Abwaschen mit Wasser die feste Masse aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die so erhaltenen neutralen Producte sind wasserfreie Doppelsäuren von Eugensäure mit der dem Chlorür entsprechenden Säure.

Benzoësäure-Eugensäure, Benzeugenyl von Cahours, $C_{34}H_{16}O_6$ oder $C_{20}H_{11}O_3 . C_{14}H_5O_3 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\C_{14}H_5\,O_2\end{matrix}\right\}O_2$, bildet, durch Umkrystallisiren und Destilliren gereinigt, nadelförmige farblose Krystalle, die ganz neutral sind, sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol und in Aether lösen. Die Verbindung schmilzt zwischen 50° und 55° C. und siedet über 360° C., sie wird nicht durch siedende wässerige Kalilauge zersetzt, beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie eugensaures und benzoësaures Salz. Brom und Salpetersäure zersetzen die Doppelsäure leichter, wahrscheinlich entstehen hierbei Substitutionsproducte.

Cumylsäure-Eugensäure, Cumeugenyl von Cahours, isomer mit wasserfreier Eugensäure und Cumylsäure: $C_{40}H_{22}O_6 = C_{20}H_{11}O_3 . C_{20}H_{11}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\C_{20}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}O_2$, bildet farblose glänzende Tafeln, die in gelinder Wärme schmelzen, und über 400° C. sich verflüchtigen. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt die Doppelsäure in die beiden Bestandtheile. Rauchende Salpetersäure giebt eine zähe röthlich gelbe zum Theil krystallinische Masse.

Toluylsäure-Eugenylsäure, Tolueugenyl von Cahours; $C_{36}H_{16}O_6 = C_{20}H_{11}O_3 . C_{16}H_5O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\C_{16}H_5\,O_2\end{matrix}\right\}O_2$, zeigt ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie die Benzoësäure-Verbindung; ist leicht löslich in heissem Alkohol und besonders in Aether.

Anisylsäure-Eugensäure, Anisyleugenyl von Cahours, eine krystallisirbare sich ähnlich wie die anderen Körper verhaltende Verbindung.

Die Eugensäure reagirt sauer; sie bildet mit den Alkalien und Erdalkalien meistens lösliche und krystallisirbare Salze, die sich an der Luft braun färben; diese fällen schwefelsaures Kupferoxyd grünlich oder

bläulich, geben mit Eisenoxydulsalz eine lila Färbung, mit Eisenoxydsalz anfangs eine rothe Färbung, die bald violett und selbst blau wird.

Eugensaures Aethyloxyd, Eugenäthyl, $C_4H_5O . C_{20}H_{11}O_3$, bildet sich beim Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff, so wie durch Zersetzung des Kalisalzes mit Jodäthyl in verschlossenen Gefässen; nach dem Abwaschen mit verdünntem wässerigen Kali und Trocknen mit Chlorcalcium, ist es eine farblose neutrale aromatisch riechende Flüssigkeit, sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet gegen 240° C. Chlor, Brom und Salpetersäure zersetzen sie.

Eugensaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . C_{20}H_{11}O_3$. Eugensäure absorbirt Ammoniakgas, indem es sich verdickt und nach und nach krystallinisch erstarrt; dann aber allmälig wieder an der Luft zerfliesst. Nach Brüning schmilzt das Salz etwas über 0° C. unter Verlust an Ammoniak. Aus einer Lösung der Säure in wässerigem Ammoniak scheidet das Salz sich körnig ab.

Eugensaurer Baryt, $BaO . C_{20}H_{11}O_3$, bildet sich beim Kochen der Säure mit Barytwasser oder durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Barytwasser, es krystallisirt in dünnen perlmutterglänzenden Nadeln oder Blättchen, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Eugensaures Bleioxyd, basisches, $PbO . C_{20}H_{11}O_3 . PbO$ (?), wird durch Fällen eines löslichen Salzes der Eugensäure mit Bleiessig als gelber pflasterartiger Niederschlag erhalten.

Eugensaures Kali[1]), $KO . C_{20}H_{11}O_3 + C_{20}H_{12}O_4 + 2HO$ (Brüning), wird durch Sättigen der Säure mit kaustischem Kali erhalten; es krystallisirt in perlmutterglänzenden Krystallen, die alkalisch aber zugleich auch schwach wie die Säure schmecken, es löst sich in Wasser unter Zersetzung und Abscheidung eines Theiles der Säure; in Alkohol löst es sich ohne Zersetzung und krystallisirt beim Abdampfen unverändert heraus.

Eugensaurer Kalk bildet gelbliche glimmerähnliche Blättchen.

Eugensaure Magnesia ist ein amorphes in Wasser unlösliches Salz.

Eugensaures Natron bildet seideglänzende warzenförmige Krystalle.

Eugensaurer Strontian wird wie das Barytsalz dargestellt, und ist diesem durchaus ähnlich. *Fe.*

Euglena viridis. Die in diesen Infusorien vorkommenden Körnchen sind, nach Gottlieb, Paramylum (s. Bd. VI, S. 86); der grüne Farbstoff dieser Thiere ist, nach Salm-Hostmar[2]), unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und etwas löslich in alkalischen Flüssigkeiten; die ätherische Lösung zeigt eine sehr starke blutrothe Dispersion des Tageslichtes wie des Kerzenlichtes. Nach Salm-Hostmar ist dieser Farbstoff wesentlich verschieden von dem Chlorophyll der Phanerogamen und der grünen Laubmoose, wie der Algen.

Eukairit, Euchairite, *Cuivre sélénié argental, Seleniuret of silver*

---

[1]) Nach Dumas ist das Salz $KO . C_{40}H_{24}O_{10}$, vielleicht $KO . C_{20}H_{11}O_3 + C_{20}H_{12}O_4 + 2HO$.

[2]) Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 331.

and copper, $AgSe + Cu_2Se$ nach Berzelius [1]), von Skrickerum im Kirchspiele Tryserum in Smaland ist ein krystallinisch körniges, derbes bleigraues, metallisch glänzendes, undurchsichtiges, weiches Mineral, welches vor dem Löthrohre leicht zu einem grauen Metallkorn schmilzt, Selendämpfe bildend. Im Glasrohre giebt es Sublimat von Selensäure und Selen, mit Borax und Phosphorsalz die Reaction auf Kupfer, mit Blei abgetrieben ein Silberkorn, und ist in Salpetersäure auflöslich. *K.*

Eukamphit, $Al_2O_3 . HO + 3RO . 2SiO_3$ mit RO = Eisenoxydul und Magnesia nebst wenig Manganoxydul nach C. v. Hauer [2]), ist ein im Aussehen dem Chlorit ähnliches Mineral, welches im Granit bei Pressburg in Ungarn vorkommt. Er bildet dunkelgrüne perlmutterartig glänzende Blättchen, welche basisch leicht spaltbar, bei dünnen Spaltungslamellen braun bis roth durchscheinen, ist weich und biegsam, hat die Härte = 2, das specif. Gewicht = 2,73, blättert sich im Glasrohre erhitzt sehr stark auf und giebt Wasser. Vor dem Löthrohre schmilzt er an den Rändern zu schwarzem magnetischen Glase, giebt mit Borax, Phosphorsalz und Soda geschmolzen die Reactionen auf Eisen, Kieselsäure und Mangan und ist in Salzsäure löslich, die Kieselsäure als Pulver oder Schüppchen ausscheidend. In Schwefelsäure gelöst, wird das Pulver etwas schleimig. *K.*

Euklas, prismatischer Smaragd, $3(Al_2O_3 . HO) + 2(Be_2O_3 . 2SiO_3)$. Wenn Beryllerde = BeO, so wäre die Formel $3(Al_2O_3 . HO) + 2(3BeO . 2SiO_3)$ nach A. Damour's [3]) Analysen, welche die wahre Zusammensetzung feststellten, wogegen früher kein Wasser gefunden wurde [4]). Das seltene, in Peru, in Brasilien und am Ural sich findende Mineral krystallisirt klinorhombisch, die Krystalle, zum Theil sehr flächenreiche Combinationen des klinorhombischen Prisma $\infty P = 114^0 50'$ mit den Längsflächen, der hinteren Hemipyramide $P' = 106^0 0$ und anderen Gestalten, sind sehr vollkommen spaltbar den Längsflächen, deutlich parallel einem hinteren Querhemidoma, welches unter $49^0 17'$ gegen die Hauptachse geneigt ist. Der Euklas ist hellgelblich grün bis gelb, blaulich grün bis blau, auch weiss, glasartig glänzend, durchsichtig bis halbdurchsichtig, sehr leicht zersprengbar, hat die Härte = 7,5, das specif. Gewicht = 3,0 bis 3,1. Vor dem Löthrohre stark erhitzt, schwillt er an und schmilzt in dünnen Splittern zu weissem Email, von Borax oder Phosphorsalz wird er nicht angegriffen; in Säuren ist er unlöslich. *K.*

Euklasit wurde grüner Apatit vom Baïkalsee genannt.

Eukolit s. Eudialyt.

Eukolit-Titanit, wahrscheinlich eine Varietät des Titanit, welche Th. Scheerer [5]) als neue Species so benannte. Das in der Krystallisation mit Titanit übereinstimmende Mineral aus Norwegen hat das specif. Gewicht = 3,57 und schmilzt vor dem Löthrohre ziemlich leicht in der Platinzange unter Blasenwerfen zu dunklem Glase,

---

[1]) Dessen Abhandl. i Fysik cet. T. VI, p. 136. — [2]) Kenngott's Uebers. 1853, S. 58. — [3]) Compt. rend. T. XL, p. 942. — [4]) Vauquelin, Hauy traité de min. 1. édit. T. II, p. 532. — J. Berzelius, Schweigg. Journ. Bd. XXVII, S. 73; Mallet, Phil. Mag. Bd. V, S. 127. — [5]) Berg- u. hüttenm. Ztg. Bd. VII, S. 389.

Natrongehalt durch die Flamme anzeigend, ausserdem reagirte es auf Kieselsäure, Eisen und Titan. *K.*

Eulysin nennt Berzelius[1]) einen in Alkohol leicht löslichen Körper, den er durch Behandeln der in Aether löslichen Bestandtheile des alkoholischen Auszuges der Galle mit einer alkoholischen Kalilösung erhielt; im Wesentlichen wohl Choloidinsäure. *Fe.*

Eulysit wurde von A. Erdmann[2]) eine in den Gneissen der Gegend von Tunaberg in Schweden eingelagerte Gebirgsart genannt, welche ein kleinkörniges Gemenge aus einem Diallag ähnlichen Mineral, aus braunrothem Granat und aus einer dunkelgelben, theils auch rothbraunen Substanz darstellt. Dieses letztere Mineral ist nach drei Analysen vorwaltend, $3\,FeO\,.\,SiO_3$, mit etwas Manganoxydul, Kalk und Magnesia und kann demnach als eine Varietät des Fayalit angesehen werden. *K.*

Eulytin, Kieselwismuth, Arsenwismuth, Wismuthblende, dodekaëdrische Demantblende, *Arséniure de Bismuth*, Bismuth-Blende, soll nach Kersten[3]), 69,38 Wismuthoxyd, 2,40 Eisenoxyd, 0,30 Manganoxyd, 22,23 Kieselsäure, 3,31 Phosphorsäure, 2,38 Wasser, Flusssäure nebst Verlust enthalten. Eine frühere Untersuchung Hünefeld's[4]) ergab kein bestimmtes Resultat und C. Rammelsberg[5]) hält es nur für eine Vermuthung, dass das reine Mineral kieselsaures Wismuthoxyd sei. Das bei Schneeberg in Sachsen vorkommende seltene Mineral bildet entweder sehr kleine tesserale, tetraëdrisch-hemiëdrische Krystalle, $\frac{2O2}{2}$ mit $\frac{2O'2}{2}$ und anderen Gestalten, oder findet sich kleinkuglig und getropft, ist braun, gelb bis weiss, demantartig glänzend, undurchsichtig bis durchsichtig, hat die Härte = 4,5 bis 5,0, das specif. Gewicht = 5,9 bis 6,0 und schmilzt vor dem Löthrohre leicht unter Aufwallen zu einer braunen Perle, mit gelbbraunem Beschlag auf der Kohle um die Probe herum, giebt mit Soda reducirt Wismuth, mit Phosphorsalz ein Kieselskelett und ist in Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend. *K.*

Eulyt-Substanz nennt Baup ein Zersetzungsproduct der Citraconsäure durch Salpetersäure (s. Bd. II, 2, S. 83).

Eumanit nannte C. U. Shepard[6]) ein orthorhombisch krystallisirendes braunes Mineral von Chesterfield in Massachusetts, dessen Härte = 6,0 ist. Die Krystallform stimmt mit der des Brookit, wie auch J. D. Dana[7]) und J. E. Teschemacher[8]) fanden. Ob man deshalb den Eumanit für Brookit halten darf, bedarf weiterer Untersuchungen. *K.*

Euodyl, Euodylaldehyd. Euodyl (von εὐώδης süsslich schmeckend) nennt Williams das dem Acetyl homologe Radical $C_{22}H_{21}O_2$, dessen Wasserstoffverbindung Enodylaldehyd, nach ihm, der eigenthümliche Bestandtheil des Rautenöls ist, und nicht Caprinaldehyd (vergl. d. Art. Bd. II, 2, S. 740).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 18. — [2]) v. Leonh. Jahrb. f. Min. 1853, S. 704. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 81. — [4]) Schweigg. Journ. Bd. LIII, S. 85. — [5]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 777. — [6]) Sillim. Americ. Journ. T. XII, p. 211. — [7]) Ebendas. T. XII, p. 397. — [8]) Ebendas. T. XIII, p. 117.

Eupatorin benennt Righini[1]) eine nach seiner Angabe im *Eupatorium cannabinum* L., enthaltene Base, deren Existenz oder Eigenthümlichkeit noch unerwiesen ist; man soll die Blättchen und Blätter der Pflanze mit Schwefelsäure haltendem Wasser ausziehen, die Lösung mit Kalkhydrat versetzen, und den Niederschlag, nachdem er an der Luft Kohlensäure angezogen hat, mit Alkohol bei 40° bis 50° C. ausziehen. Das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen ein weisses Pulver von bitterem etwas stechendem Geschmack, es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, durch Hitze wird es zersetzt, mit Schwefelsäure giebt es ein krystallisirbares Salz. *Fe.*

Eupatorium, *E. cannabinum*, Wasserhanf, Wasserdosten. Diese Pflanze enthält nach Buchner einen sehr wirksamen Bitterstoff, nach Righini Eupatorin; die Wurzel enthält nach Boudet ätherisches Oel, Stärkmehl, einen bitteren scharfen Stoff und andere gewöhnliche Bestandtheile.

Euphorbia. Von den Euphorbiaceen sind mehrere Species, aber nur sehr unvollständig, untersucht, sie wirken zum Theil energisch auf den Organismus ein, und sind daher zum Theil in früheren Zeiten als Arzneimittel angewendet. So wirken die Wurzeln von *E. Cyparissias*, *E. Esula*, *E. Lathyris*, *E. Apios*, *E. depauperata* brechenerregend und purgirend; ähnlich wirkt das fette Oel der Samen, namentlich von *E. Cyparissias*, *E. Lathyris*, *E. hyberna* u. a. m. Das Samenöl dieser Pflanzen kann wie Crotonöl benutzt werden. Der Milchsaft, der sich in Blättern und Stengeln wie in den Wurzeln der Pflanzen findet, ist zuweilen als Mittel gegen den Schlangenbiss wie gegen Syphilis benutzt; durch Betupfen mit solchem Milchsaft sollen Warzen vertrieben werden, so wirkt der Milchsaft von *E. Cyparissias*, *E. Esula*, *E. hypericifolia*, *E. Tirucalli* und wahrscheinlich von anderen Euphorbiaceen.

Das Kraut von *E. cotonifolia* soll in das Wasser gehängt die Fische betäuben, und also von den Indianern benutzt werden.

Der Milchsaft von *E. myrthyfolia* wirkt besonders giftig.

E. cyparissias, ein sehr gewöhnliches Unkraut, enthält nach Riegel[2]) vielleicht eine organische Base und eine, nach seiner Annahme, eigenthümliche organische Säure, die er Euphorbiasäure nennt, er stellt sie aus dem ausgepressten, und durch Aufkochen und Filtriren von Eiweiss u. s. w. befreiten Saft, nach dem Ansäuren mit etwas Salpetersäure durch Fällen mit Bleizucker dar, wo sich Bleisalz krystallinisch abscheidet; durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff, Aufkochen, Filtriren und Abdampfen erhält man sogenannte Euphorbiasäure in weissen Krystallnadeln. Die Säure bildet mit den Alkalien lösliche krystallisirbare Salze; die wässerige Lösung wird durch Barytwasser, durch neutrales und basisches Bleisalz, durch Silber- und Quecksilbersalze gefällt. Gmelin[3]) hält die Euphorbiasäure für identisch mit Aepfelsäure; nach Dessaignes[4]) ist sie ein Gemenge von Aepfelsäure und Citronsäure mit einer gefärbten Säure, welche Leim und Kupfersalze fällt und Eisensalze schwärzt.

Nach Stickel[5]) enthält die *E. Cyparissias* wie *E. Esula*, letztere wie erstere ein häufiges Unkraut, ausser Harz und Gallussäure und ähn-

[1]) Mag. f. Pharm. Bd. XXV, S. 98. — [2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. VI, S. 165. — [3]) Handbuch d. Chem. 4te Aufl. Bd. V, S. 337. — [4]) Journ. de Pharm. [3.] T. XXV, p. 25. — [5]) Archiv d. Pharm. Bd. XL, S. 30.

liche Bestandtheile, einen flüchtigen weissen krystallinischen campherartigen brennend schmeckenden Körper, der sich aus der weingeistigen Tinctur allmälig absetzt, und einen gelben Farbstoff, der aus dem mit Alaun haltendem Wasser bereiteten Auszug durch Zinnchlorür oder Bleisalz gefällt wird.

Die Wurzeln dieser Pflanzen waren früher zum Theil officinell und dienten namentlich als Purgirmittel. Die Samenkörner von *E. Cyparissias*, in der Auvergne gesammelt, enthalten 26 Proc. fettes Oel, welches dem Samenöl von *E. hyberna* ganz ähnlich ist. *E. helioscopia* verhält sich wesentlich wie die vorhergehende.

Die Samen von *E. hyberna* geben mit Aether ausgezogen 44 Proc. fettes goldgelbes Oel, welches einen angenehmen nicht scharfen Geschmack zeigt (Chevallier und Aubergier[1]).

Der Milchsaft von *E. myrthifolia* L.[2]) (Pantoffelbaum) enthält neben den gewöhnlichen Bestandtheilen einen nicht flüchtigen giftigen Bestandtheil, den Ricord-Madianna, ohne ihn aber abgeschieden oder untersucht zu haben, Euphorbin nennt. *Fe.*

Euphorbiasäure s. unter Euphorbia.

Euphorbin s. unter Euphorbia.

Euphorbiin von Buchner und Herberger s. Euphorbium.

Euphorbium, Euphorbiumgummi oder Euphorbiumharz, *Resina* s. *Gummi euphorbii.* Der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Egypten, Arabien, den canarischen Inseln, zum Theil im Innern von Afrika einheimischer Euphorbiumarten, namentlich *E. antiquorum*, *E. canariensis* und *E. officinarum.* Der giftige Milchsaft dieser Pflanze, welcher auf die Haut gebracht ätzend wirkt und von den Arabern zum Vergiften der Pfeile benutzt werden soll, fliesst theils freiwillig aus, hauptsächlich nach Verwundung der Zweige durch Schlagen mit Stöcken, oder durch Einschnitte. Der eingetrocknete Saft kommt dann in gelblich braungelben unregelmässigen, linsen- bis bohnengrossen matten oder durchsichtigen bestäubten Stücken, oft mit zwei oder mehreren Löchern versehen, gemengt mit Stachelspitzen, Samenkapseln und Stengelstücken, die an den Kanten Stacheln haben, in den Handel; das Euphorbium ist geruchlos, schmeckt anfangs nicht, hinterher bitter, scharf und brennend; es wirkt auf die Haut gebracht reizend; es ist leicht zerreiblich, der Staub verursacht heftiges Niesen; es ist in der Kälte geruchlos, zeigt aber beim Schmelzen einen angenehmen harzigen Geruch.

Das Euphorbiumharz[3]) ist ein veränderliches Gemenge verschiedener Substanzen, nach den älteren Analysen enthält es 37 bis über 60 Proc. Harz, 14,0 bis 19,0 Wachs, 3,2 bis 4,8 Cautschuk, dann besonders äpfelsaures Kali und Kalk 14,0 bis 23,7 Thle., etwas phosphorsauren und schwefelsauren Kalk und Kali, fremde Bestandtheile

---

[1]) Journ. de chim. méd. T. VIII, p. 671. — [2]) Journ. de pharm. T. XVIII, p. 589.

[3]) Braconnot, Annal. de chim. T. LXVIII, p. 19. — Pelletier, Ibid. T. LXXX, p. 38. — Brandes, Buchner's Repert. Bd. VI, S. 145. — Buchner u. Herberger, Ebend. Bd. XXXVII, S. 203 u. 213. — H. Rose, Pogg. Annal. Bd. XXXIII, S. 33; Bd. LIII, S. 365. — Johnston, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 145.

und Feuchtigkeit etwa 10 bis 20 Proc.; nach einigen Angaben enthält es noch etwas Pflanzenschleim und etwas ätherisches Oel. Durch Behandeln mit Wasser, mit kaltem und mit heissem Alkohol werden dem Euphorbium verschiedene Substanzen entzogen.

Aber auch das Harz des Euphorbiums ist ein Gemenge von wenigstens drei, vielleicht mehreren, verschiedenen harzartigen Körpern; Buchner und Herberger unterscheiden besonders ein basisches (?) und ein saures Harz; nach Berzelius kann man vielleicht drei Harze, α-, β- und γHarz, unterscheiden. Wird die alkoholische Lösung des Euphorbiumharzes mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, aus dem durch Salzsäure und Alkohol sich ein dunkelbraunes Harz, αHarz von Berzelius, abscheiden lässt, das scharf und brennend schmeckt, und in Alkohol so wie in Alkalien leicht löslich ist.

Das beim Fällen mit Bleizuckerlösung erhaltene Filtrat giebt, mit Schwefelsäure zersetzt, auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag von βHarz, das sich leicht in Alkohol, aber nicht in reinem Aether löst; beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung bleibt es als glänzende spröde durchsichtige Masse zurück; das Harz löst sich in sehr verdünnten Alkalien, wie auch in verdünnten wässerigen Säuren; Buchner und Herberger halten es daher für basisch und nennen es Euphorbiin.

Johnston und Rose haben aus dem Euphorbium verschieden leicht lösliche Harze abgeschieden.

Durch Ausziehen von Euphorbium mit kaltem Alkohol wird eine blassgelbe Lösung erhalten, die beim Abdampfen ein braunrothes sprödes und brüchiges Harz hinterliess; seine Zusammensetzung drückt die Formel $C_{40}H_{30}O_6$ aus; es ist in ätzenden Alkalien unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe gelöst, durch Wasser wieder unverändert abgeschieden (Johnston).

Wird das mit kaltem Alkohol ausgezogene Euphorbium mit Alkohol ausgekocht, so scheidet es sich beim Erkalten in undeutlich krystallinischen oder in häutigen dem Amylum nicht unähnlichen Krystallen ab. Dieses Harz (γHarz von Berzelius) enthält nach verschiedenen Analysen 80,5 Proc. Kohlenstoff auf 11,3 Wasserstoff, oder 78,5 Kohlenstoff auf 10,8 Wasserstoff; jene Zahlen entsprechen der Formel $C_{40}H_{32}O_3$, die letzten Zahlen der Formel $C_{40}H_{32}O_4$. Wird die alkoholische Lösung dieses Harzes längere Zeit gekocht, so scheidet sich beim Erkalten nichts mehr ab, und beim Abdampfen der Lösung bleibt eine amorphe durchsichtige terpentinartige Masse zurück.

Das schwerlösliche Harz ist durchaus indifferent, seine alkoholische Lösung wird von Ammoniak nur weiss getrübt, aber nicht gefällt; sie wird weder von essigsaurem Blei noch von salpetersaurem Silber gefällt, von Kalilauge nur in wässeriger, nicht in alkoholischer Lösung. Durch trockene Destillation wird das Harz zersetzt, es bildet sich ein dickflüssiges sauer reagirendes Destillat.

Das Euphorbiumharz wirkt innerlich genommen giftig, in kleinen Gaben als drastisches Brechmittel, äusserlich wirkt es reizend, und dient daher als Zusatz zu blasenziehenden Salben und Pflastern. *Fe.*

Euphorbiumharz, syn. Euphorbium.

Euphotid syn. Gabbro.

Euphrasia, *E. officinalis* L. Das Kraut dieser Pflanze enthält, nach Enz[1]), neben Weinsäure, Citronsäure, Essigsäure, Milchsäure, rothen und gelben Farbstoff, fettes und ätherisches Oel und eine als eigenthümliche angenommene Gerbsäure, die er Euphrastannsäure nennt; ihr Bleisalz soll $3 PbO . C_{32} H_{20} O_{17}$ sein.

100 Thle. des blühenden frischen Krautes von Euphrasia enthielten 62,0 Thle. Wasser; Aether löste aus dem Rückstande 4,4 Thle., Alkohol dann 12,0 Thle., Wasser 6,4 Thle., Salzsäure 4,4 Thle., worauf 10,8 Thle. unlöslicher Rückstand blieben. *Fe.*

Euphrastannsäure s. Euphrasia.

Euphyllit, ein dem Margarodit verwandter Glimmer, welcher bei Unionville in Delaware-County in Pennsylvanien mit Turmalin und Korund vorkommt und von Crooke[2]), H. Erni, T. H. Garrett[3]) von L. Smith und G. J. Brush[4]) analysirt wurde, aber verschiedene Resultate ergab. Er ist ein wasserhaltiges Thonerde-Silicat mit Basen RO, nach den ersteren drei Analytikern vorherrschend Kalk, nach den letzteren vorherrschend Kali und Natron enthaltend. Er ist weiss bis lichtgrün, auf den vollkommenen basischen Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend, durchsichtig bis durchscheinend, spröde, nicht elastisch, optisch zweiachsig, hat die Härte = 4,0 und das specif. Gewicht = 2,83 bis 3,01. Vor dem Löthrohre leuchtet er stark, blättert sich auf und schmilzt an den Kanten. *K.*

Eupion (von εὐ, schön, und πίον, fett). Reichenbach[5]) nannte so einen flüchtigen Kohlenwasserstoff, der, nach Hess[6]), die empirische Formel $C_5 H_6$ hat; wenn die gefundene Zusammensetzung die richtige ist, so kann die Formel wohl richtiger als $C_{10} H_{12}$ angegeben werden, der Körper wäre dann jedenfalls isomer, nach Frankland ist er aber überhaupt identisch mit Amylwasserstoff, was durch weitere Untersuchungen festzustellen ist.

Das Eupion entsteht überhaupt bei der trockenen Destillation vieler organischer Körper, so von Holz, fetten Oelen, Kautschuk, Harz, Knochen u. a. m.; es findet sich im Holztheer, reichlicher im Steinkohlentheer, besonders im rectificirten Thieröl (*Oleum animale Dippelii*) und in dem durch trockene Destillation von Rüböl oder Hanföl erhaltenen Oel; nach Hess ist es in dem rohen Brandöl der genannten Producte nicht enthalten, sondern wird hier erst durch Einwirkung von Schwefelsäure gebildet. Man stellt es aus dem rectificirten Thieröl dar, indem man es mit $^1/_4$ Theil Vitriolöl mengt; man nimmt die leichtere hellere Flüssigkeit von der schweren rothen Verbindung ab, destillirt sie, mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure und etwas Salpeter versetzt; das Destillat wird nochmals mit Schwefelsäure gemengt destillirt, dann mit Kalilauge und Wasser gewaschen, rectificirt, unter der Luftpumpe getrocknet und mit Kalium behandelt, so lange dieses sich noch oxydirt.

Aehnlich stellt man Eupion aus Rüböl oder Hanföl dar; der durch

---

[1]) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. Bd. VIII, S. 175. — [2]) Sillim. Americ. Journ. T. VIII, p. 1. — [3]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 729. — [4]) Sillim. Americ. Journ. T. XI, p. 209. — [5]) Annal. d. Pharm. Bd. VIII, S. 217; Journ. f. prakt. Chem. Bd. I, S. 377. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 247. — Hess' Analysen geben (nach C = 6) 82,2 Kohlenstoff auf 16,2 Wasserstoff, die Formel $C_5 H_6$ giebt berechnet 83,8 Kohlenstoff auf 16,6 Wasserstoff.

trockene Destillation erhaltene Theer wird nach dem Abwaschen mit Wasser rectificirt, der flüchtigere Theil mit Kalilauge gewaschen, dann wiederholt mit Schwefelsäure geschüttelt (nach Hess am besten von der Stärke entsprechend $HO . SO_3 + HO$) und rectificirt, bis der Siedepunkt bei etwa 40° bis 60° C. liegt. Hess erhielt von 1000 Thln. Hanföl etwa 1 Thl. bei 45° bis 70° C. siedendes gereinigtes Eupion.

Das Eupion ist ein farbloses besonders dünnflüssiges Liquidum; es hat ein sehr geringes Lichtbrechungsvermögen, fühlt sich nicht fettig aber rauh an, ist geschmacklos, verursacht auf der Zunge ein Kältegefühl, es hat einen angenehmen Blumengeruch, und in reinem Zustande ein specif. Gewicht von 0,65 bei 20° C.; es leitet nicht die Elektricität, ist in Wasser unlöslich, es löst sich wenig in wässerigem Weingeist, lässt sich aber mit absolutem Alkohol, mit Aether, mit flüchtigen und fetten Oelen leicht mischen. Bei — 20° C. ist es noch flüssig; es dehnt sich beim Erwärmen sehr stark aus, 100 Vol. von 20° C. geben nahe 104,5 Vol. bei 47° C.; es ist sehr flüchtig und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur merkbar, giebt auf Papier einen schnell verschwindenden Fettfleck, verdampft auf der Haut augenblicklich, siedet bei 47° C. und destillirt unverändert über, es lässt sich entzünden und brennt mit russloser Flamme. Es löst Schwefel und Phosphor nur in der Wärme, viele Fette, Camphor und ähnliche Körper ziemlich leicht, es löst auch Kautschuk in der Hitze, und die Lösung hinterlässt beim Verdampfen an der Luft einen trockenen Firniss. Harze löst es meistens schwierig und unvollständig; die meisten Alkaloide sind selbst in siedendem Eupion nicht löslich.

Das Eupion verändert sich beim Aufbewahren auch im Licht nicht, Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkalien, auch Kalium und Natrium wirken nicht darauf ein, selbst Uebermangansäure soll dadurch nicht reducirt werden. Chlor, Brom und Jod verbinden sich damit ohne es zu zersetzen.

Reichenbach erwähnt eines mit dem Eupion isomeren Kohlenwasserstoffs von 0,74 specif. Gewicht, dessen Siedepunkt bei 169° C. liegt; Laurent [1]) glaubt dasselbe Oel aus dem Destillat bituminöser Schiefer erhalten zu haben, nach ihm ist aber dieses Oel $C_n H_n$. *Fe.*

Eupyrchroit, syn. Apatit.

Eurit, syn. Granulit und Felsit.

Eusynchit, $PbO . VO_3 + PbO . VO_2$ nach Nessler [2]), von Hofsgrund bei Freiburg im Breisgau, bildet kuglige und traubige stalaktische Gestalten von gelbrother bis gelber Farbe und hat die Härte = 3,5, das specif. Gewicht = 4,945. Vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er leicht zur bleigrauen Kugel, aus welcher Bleikörner reducirt werden; mit Phosphorsalz in der äusseren Flamme zur gelben, in der inneren zur grünen Perle. In verdünnter Salpetersäure ist er leicht löslich, in Salzsäure Chlorblei, in Schwefelsäure Bleisulfat bildend. G. J. Brush [3]) fand in einer Probe etwas Zink und C. Rammelsberg [4]) hält die Anwesenheit von VO_2 nicht für begründet. Aus Allem

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIV, p. 321; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXV, S. 286. — [2]) v. Leonh. Jahrb. f. Min. 1855, S. 570. — [3]) Sillim. Americ. Journ. T. XXIV, p. 116. — [4]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 311.

scheint hervorzugehen, dass der Eusynchit eine Varietät des Aräoxen sein kann. *K.*

Euthiochronsäure s. unter Chinon, Abkömmlinge, Bd. II, 2, S. 1055.

Eutomglanz, dirhomboëdrischer, syn. Molybdänglanz.

Eutomglanz, elastischer, syn. Tellurwismuth von Pilsen.

Eutomglanz, prismatischer, syn. Sternbergit.

Eutomglanz, pyramidaler, syn. Blättertellur.

Eutomglanz, rhomboëdrischer, syn. Tetradymit.

Eutomit, syn. Laumontit und Leonhardit.

Eutomzeolith, syn. Laumontit.

Euxanthinsäure, Purreesäure nach Stenhouse, Porrissäure nach Berzelius. Eine eigenthümliche stickstofffreie im Purree vorkommende Säure. Formel: $C_{42}H_{18}O_{22} = HO . C_{42}H_{17}O_{21}$. Diese Säure ward fast gleichzeitig von Erdmann [1]) und von Stenhouse [2]) entdeckt, Ersterer nahm die Formel $= C_{40}H_{16}O_{21}$, Letzterer $= C_{40}H_{18}O_{22}$ an; Laurent [3]) stellte später als wahrscheinlich die Formel $C_{42}H_{18}O_{22}$ auf, welche dann von Erdmann als richtig bestätigt ward. Schmid [4]) hält die Euxanthinsäure jedoch ohne genügende Beweise zu geben für eine Zuckerverbindung.

Die Euxanthinsäure findet sich im Purree, welches aus verschiedenen Theilen Ostindiens und Chinas nach Europa kommt; es bildet kuglige Massen von 3 bis 4 Unzen Gewicht, an deren Oberfläche man, nach Erdmann, zuweilen noch den Eindruck eines gewebten Zeuges bemerkt, wie wenn die Masse feucht in einem Tuch ausgepresst wäre. Die Stücke sind aussen braun, innen tief orangegelb, nach Erdmann krystallinisch. Ueber den Ursprung des Purree sind die Angaben ganz widersprechend, nach Einigen ist es thierischen Ursprunges und wird als eingetrockneter Kammelharn, Elephanten- und Büffelharn bezeichnet und soll sich aus dem Harn dieser Thiere absetzen, besonders nach dem Verzehren gewisser Pflanzen (z. B. der Früchte von *Mangostana mangifer* (Schmid); nach Anderen ist es ein thierisches Concrement, ein Darmstein (Bezoar) oder Gallenstein vielleicht der genannten Thiere; für den thierischen Ursprung ist auch der an Castoreum erinnernde eigenthümliche Geruch aufgeführt. Nach neueren Nachrichten wird es aus dem Harn der Kühe nach dem Genuss gewisser Früchte gewonnen. Stenhouse giebt an, dass es eine Pflanzensubstanz sei, und meint, es

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 190; Bd. XXXVII, S. 385; Bd. LXXI, S. 195; Berz. Jahresber. Bd. XXV, S. 680; Bd. XXVII, S. 360; Jahresber. v. Kopp 1857, S. 490. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 425; Berz. Jahresber. Bd. XXV, S. 680. — [3]) Laur. et Gerh. Compt. rend. des trav. chim. 1849, p. 377; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 457. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 88.

sei durch Abdampfen eines Pflanzensaftes mit Zusatz von Magnesia dargestellt; doch fehlen die Gründe für diese Ansicht.

Das Purree dient zur Darstellung der in der Oelmalerei verwendeten *Jaune indien* oder *Indian Yellow*, welches wesentlich Euxanthinsäure enthält wie im Purree gebunden an Magnesia; nach Wagner ist aber noch zugleich Thonerde vorhanden (s. unten). Um die Säure aus dem Purree abzuscheiden, wird die Masse mit Wasser ausgekocht, wobei sich neben anderen färbenden und fremden Substanzen Benzoësäure und etwas Euxanthinsäure lösen, der Rückstand wird mit Salzsäure gekocht, und die beim Erkalten sich ausscheidende Euxanthinsäure nach Abwaschen mit kaltem Wasser aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Zur vollkommenen Reinigung wird die Säure in Ammoniaksalz verwandelt, dann mit überschüssigem gelösten kohlensauren Ammoniak versetzt, und da das Salz darin unlöslich ist, damit abgewaschen, bis die Flüssigkeit ungefärbt abfliesst. Das Salz wird dann in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, worauf die Säure herauskrystallisirt (Erdmann).

Man kann auch das Purree mit Wasser unter Zusatz von Essigsäure zum Sieden erhitzen, wo sich dann die Euxanthinsäure vollständig löst, das Filtrat wird mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag von euxanthinsaurem Blei abgewaschen und in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Wasser wiederholt mit Alkohol ausgekocht, wobei aus dem Filtrat beim Erkalten unreine Euxanthinsäure krystallisirt; durch Behandeln mit kohlensaurem Natron, Zersetzen der Lösung mit Säure, Auswaschen, Lösen in heissem Wasser und nochmaliges Fällen mit essigsaurem Blei und Zersetzen des ausgewaschenen Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff wird die Säure reiner erhalten und endlich noch wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (Stenhouse).

Die Euxanthinsäure krystallisirt in gelblichweissen glänzenden oft sternförmig vereinigten Nadeln oder Blättchen, schmeckt anfangs süsslich, hernach schwach bitter, sie ist geruchlos. Die Krystalle enthalten aus wässerigem Alkohol krystallisirt 2 Aeq., aus dem wässerigen Ammoniaksalz abgeschieden 6 Aeq. Krystallwasser; sie lösen sich sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, reichlich in siedendem Weingeist und auch in Aether, aus welchen Lösungen die Säure sich in grösseren Krystallen als aus der wässerigen Lösung abscheidet. Aus den Salzen wird sie zuweilen amorph abgeschieden (s. S. 963). Bei 130° C. verliert die krystallisirte Säure alles Krystallwasser (4 oder 11 Proc.); mit Vorsicht stärker erhitzt, schmilzt sie, wobei sich Euxanthon (s. d. Art.) bildet und sublimirt; an der Luft hinreichend erhitzt, brennt sie mit heller Flamme. Die Euxanthinsäure löst sich schon in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne bemerkbare Gasentwickelung; nach einiger Zeit erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei von Euxanthon, während die Mutterlauge eine gepaarte Sulfosäure, die Hamathionsäure (s. S. 962), enthält. Nach Schmid enthält sie noch einen Körper (Zucker?), der die alkalische Kupferlösung leicht reducirt.

Chlor und Brom wirken auf wässerige Euxanthinsäure unter Bildung von Substitutionsproducten (s. Abkömmlinge); Salpetersäure bildet in der Kälte auch eine Nitroeuxanthinsäure; beim Erhitzen mit Salpetersäure findet aber Zersetzung statt, es bilden sich neue Nitrosäuren als Zersetzungsproducte, so zuerst Kokkinonsäure und Oxalsäure,

bei fortgesetztem Erhitzen entsteht Oxypikrinsäure; nach Laurent giebt die Euxanthinsäure durch Oxydation zuerst zwei stickstofffreie Säuren, die dann durch weitere Einwirkung der Salpetersäure Nitrosäure geben:

$$\underbrace{C_{42}H_{18}O_{22}}_{\text{Euxanthinsäure}} + 6\,O = \underbrace{C_{12}H_4O_6} + \underbrace{C_{26}H_8O_8} + 2\,C_2O_4 + 6\,HO$$

$$C_{42}H_{18}O_{22} + 2\,O = C_{12}H_6O_4 + C_{26}H_8O_8 + 2\,C_2O_4 + 4\,HO.$$

Der Körper $C_{12}H_4O_6$ giebt nitrirt $C_{12}H_3(NO_4)O_6$ (?), d. i. Kokkinonsäure (s. S. 962); der Körper $C_{26}H_8O_8$ wird durch Eintreten von NO_4 zu Porphyrinsäure, $C_{26}H_5(NO_4)_3O_8$ (?) (s. S. 965); der Körper $C_{12}H_6O_4$ giebt $C_{12}H_3(NO_4)_3O_4$, die Oxypikrinsäure (s. 1 Aufl. Bd. V, S. 825).

Durch Erhitzen mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure wird die Euxanthinsäure zersetzt, unter den Producten findet sich Ameisensäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat löst sich die Euxanthinsäure mit scharlachrother Farbe; beim Neutralisiren mit Säure fällt ein harzartiger Körper nieder.

Die Euxanthinsäure dient mit Magnesia verbunden als schöne gelbe Farbe: *Indian-Yellow*, oder *Jaune indien* in der Oelmalerei und wird hier den anderen gelben Farben: Chromgelb, Schwefelkadmium u. s. w. oft vorgezogen; Erdmann fand in *Jaune indien* Magnesia (46 Proc.); Wagner fand in einem Pariser Fabrikate 52,3 Proc. organische Bestandtheile und Wasser neben 47,7 Aschenbestandtheilen, welche letztere in 100 Thln. enthielten 72 Proc. Thonerde und 28 Proc. Magnesia.

Abkömmlinge der Euxanthinsäure.

Bibromeuxanthinsäure.

Von Erdmann dargestellt, $C_{42}H_{16}Br_2O_{22}$ (früher als $C_{40}H_{14}Br_2O_{21}$ bezeichnet), bildet sich beim Schütteln von in Wasser vertheilter Euxanthinsäure mit überschüssigem Brom, Abwaschen des abfiltrirten gelben pulverförmigen Productes, Abwaschen des Rückstandes zuerst mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol, worauf man es aus siedendem Alkohol umkrystallisirt; beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Säure in goldgelben mikroskopischen Krystallnadeln ab, ein Theil der Säure bleibt aber gelöst und wird beim Abdampfen als amorphe Masse erhalten. Auch durch Zersetzen der Salze erhält man die Säure theils amorph, theils krystallinisch unter nicht näher ermittelten Umständen. Beide Modificationen haben gleiche Zusammensetzung und im Wesentlichen gleiche Eigenschaften, nur ist die amorphe Säure merkbar löslicher in Alkohol als die krystallisirte.

Durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser wird die Bibromeuxanthinsäure in analoger Weise wie die Euxanthinsäure zersetzt, es bildet sich bromirtes Euxanthon und eine bromhaltende gepaarte Schwefelsäure (s. S. 965).

Die Bromeuxanthinsäure bildet weisse gallertartige Salze, die beim Stehen zum Theil krystallinisch werden.

Bibromeuxanthinsaures Ammoniumoxyd bildet sich beim Lösen der Säure in wässerigem Ammoniak; auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak scheidet sich das Salz gallertartig ab; nach und nach wird die Masse krystallinisch. Das trockene Ammoniaksalz ist in Wasser

löslich; die Lösung giebt mit den meisten anderen Salzen gallertartige gelbe Niederschläge; so mit Chlorbarium einen gelben gallertartigen, auch nach Wochen amorphen Niederschlag; mit essigsaurem Blei eine orangegelbe Gallerte; mit doppelt-kohlensaurem Kali einen gelben käsigen Niederschlag, der sich beim Sieden löst, beim Erkalten wieder breiartig abscheidet, beim Stehen aber krystallinisch wird; mit schwefelsaurem Kupferoxyd und ebenso mit Chlormagnesium eine gelbe Gallerte; mit kohlensaurem Natron eine steife Gallerte, die sich beim Erhitzen löst, beim Erkalten wieder unverändert abscheidet und auch beim Stehen nicht krystallinisch wird.

Bichloreuxanthinsäure.

Von Erdmann entdeckt, $C_{42}\,H_{16}\,Cl_2\,O_{22}$ (früher $C_{40}\,H_{14}\,Cl_2\,O_{21}$), wird durch Einwirkung von Chlorgas auf die in Wasser suspendirte Euxanthinsäure erhalten; die Säure wird dadurch dunkler; sobald sie eine flockige Beschaffenheit angenommen hat, wird abfiltrirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt; die Bichloreuxanthinsäure scheidet sich krystallinisch ab, während sowohl die unveränderte Euxanthinsäure sowie ein durch zu lange und starke Einwirkung des Chlors entstandenes Zersetzungsproduct in der Mutterlauge gelöst bleiben; letzteres Product wird als ein gelbes Pulver erhalten, es löst sich in reinem wie in kohlensaurem Ammoniak mit brauner Farbe, näher ist es nicht untersucht.

Die Bichloreuxanthinsäure bildet gelbe goldglänzende Blättchen, ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol löslich. Die Säure löst sich in wässerigem Ammoniak, die Lösung gerinnt durch überschüssiges kaustisches wie durch kohlensaures Ammoniak gallertartig; in dieser durchsichtigen Gallerte bilden sich beim längeren Stehen Krystallnadeln, nach und nach wird der ganze Niederschlag krystallinisch. Die Lösung des neutralen Salzes wird durch reines und kohlensaures Kali oder Natron, durch Baryt- und Bleisalz, durch Kupferoxyd- und Nickeloxydulsalz, durch salpetersaures Silber oder schwefelsaures Zink als mehr oder weniger röthlichgelbe Gallerte gefällt; schwefelsaures Eisenoxyd giebt eine braune Gallerte. Die Säure wird auch von reinem Kali und Natron gelöst, diese Lösung wird durch überschüssiges kohlensaures Alkali wieder gallertartig gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Bichloreuxanthinsäure in ähnlicher Weise wie die Euxanthinsäure, es bildet sich gechlortes Euxanthon und eine gechlorte gepaarte Schwefelsäure, welche mit Baryt ein lösliches Salz bildet.

Nitroeuxanthinsäure.

Von Erdmann entdeckt. Formel: $C_{42}\,H_{17}\,(NO_4)\,O_{22}$ [früher $C_{40}\,H_{15}\,(NO_4)\,O_{21}$]. Erstes Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthinsäure. Zu der Darstellung dieser Nitrosäure bringt man trockene Euxanthinsäure in kalte Salpetersäure von 1,31 specif. Gewicht; die Säure schwillt zuerst auf und ist nach 24 Stunden ohne Gasentwickelung in eine körnig-krystallinische Masse verwandelt, die sich aus der gelbrothen Flüssigkeit zu Boden gesetzt hat. Der Bodensatz wird abgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Nitroeuxanthinsäure ist ein blass strohgelbes undeutlich krystallinisches Pulver, sie ist weniger in Wasser, etwas leichter in Alkohol löslich. Sie bil-

det mit den Basen Salze, die gelb, meistens gallertartig sind, und beim Erhitzen schwach verpuffen.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak löst die Säure mit gelber Farbe; die heiss concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer klaren Gallerte, die sich allmälig zusammenzieht und nach und nach krystallinisch wird. Das Kalisalz zeigt das gleiche Verhalten.

Das neutrale Ammoniaksalz der Nitroeuxanthinsäure giebt mit Chlorbarium, Chlorcalcium, so wie mit Kupferoxyd-, Nickeloxydul- und Silberoxydsalz gelbe gallertartige Niederschläge, die sich beim Auswaschen wieder lösen; Eisenoxydsalz giebt eine hellbraune, Eisenoxydulsalz eine rothbraune Fällung. Der durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit essigsaurem Blei erhaltene citrongelbe Niederschlag [1]) ist $2\,PbO \,.\, C_{42}\,H_{15}\,(NO_4)\,O_{20}$.

Kokkinonsäure.

Kokkinsalpetersäure von Berzelius. Von Erdmann entdeckt. Die Formel ist noch unsicher, nach Erdmann wahrscheinlich $C_{12}\,H_3\,(NO_4)\,O_5$; nach Laurent ist die Säure vielleicht Nitrochinonsäure, $C_{12}\,H_3\,(NO_4)\,O_6$. Diese Säure bildet sich neben Oxalsäure beim Erwärmen der Euxanthinsäure in Salpetersäure von 1,31 specif. Gewicht, es findet zuerst Lösung und dann eine lebhafte Einwirkung und stürmische Entwickelung von rothen Dämpfen statt, beim Erkalten scheidet sich darauf die Kokkinonsäure ab; war nicht lange genug erhitzt, so fällt auch Nitroeuxanthinsäure mit nieder; die abgegossene Flüssigkeit giebt dann beim Erwärmen noch einen Niederschlag von Kokkinonsäure. Diese Säure bildet gelbe krystallinische, beim Reiben stark elektrisch werdende Körner, sie ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, mit den Basen scharlachrothe Salze zu bilden; das Ammoniaksalz ist in Wasser und in einem Ueberschusse von kohlensaurem Ammoniak löslich; das Kalisalz (19,5 Proc. Kali enthaltend) ist in Wasser schwer löslich und in überschüssigem kohlensauren Kali unlöslich.

Die kokkinonsauren Salze verbrennen mit schwacher Verpuffung.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure geht die Kokkinonsäure in Oxypikrinsäure über.

Hamathionsäure.

Von Erdmann entdeckt. Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Euxanthinsäure. Die Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit bekannt; Erdmann nahm dafür die Formel $C_{14}\,H_7\,O_{15}\,S$, oder $= C_{14}\,H_7\,O_{12} \,.\, SO_3$ an. Wird Euxanthinsäure in kalter Schwefelsäure gelöst, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser Euxanthon ab; wird das Filtrat mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd gesättigt, vom unlöslichen Sulfat abfiltrirt und die blassgelbe Flüssigkeit vorsichtig bei Luftabschluss abgedampft, so bleibt Baryt- oder Bleisalz als amorphe gelbliche Masse zurück. Wird das Bleisalz gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine stark saure Lösung von freier Hamathionsäure, die bei niedriger Temperatur abgedampft zu einem Syrup eintrocknet; beim Kochen zersetzt sich die Lösung unter Freiwerden

---

[1])

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Bleioxyd
Gefunden . .	34,8	2,1	32,1
Berechnet . .	36,1	2,1	32,1

von Schwefelsäure. Die Alkalisalze der Hamathionsäure trocknen wie das Baryt- und Bleisalz zu gummiartigen gelblichen Massen ein; die Lösungen der Salze verändern sich beim Stehen an der Luft unter Abscheidung eines braunen Pulvers und Freiwerden von Schwefelsäure, wobei die anfangs neutrale Flüssigkeit saure Reaction annimmt. Die Lösung des neutralen Bleisalzes giebt auf Zusatz von basisch-essigsaurem Blei einen gelben in Wasser nicht löslichen Niederschlag, hauptsächlich dreifach-basisches Bleisalz enthaltend. *Fe.*

Euxanthinsaure Salze. Die Euxanthinsäure bildet Salze: $RO . C_{42} H_{17} O_{21}$ (nach Stenhouse $RO . C_{20} H_9 O_{11}$); nach Erdmann's früherer Annahme: $2 RO . C_{40} H_{16} O_{21}$; die Säure verbindet sich direct mit den Basen, und zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen. Die euxanthinsauren Alkalien sind in reinem Wasser mit gelber Farbe löslich, krystallisiren aber aus den neutralen Lösungen schwierig; sie lösen sich in der Kälte nicht in concentrirten Auflösungen von doppelt-kohlensaurem Ammoniak oder Kali, und scheiden sich daher beim Erkalten solcher Lösungen krystallinisch ab. Wenn Euxanthinsäure in heisser concentrirter Kalilauge gelöst wird, so scheidet sie sich auf Zusatz von Salzsäure als eine amorphe halbflüssige Masse ab, welche erst beim Abwaschen oder nach längerem Stehen fest wird. Wird die Säure dagegen kalt in der concentrirten Lauge oder heiss in einer verdünnten gelöst, so zeigt sich diese Erscheinung nicht. Beim Erhitzen geben viele euxanthinsaure Salze Dämpfe von Euxanthon.

Euxanthinsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{42} H_{17} O_{21}$, krystallisirt in hellgelben sehr glänzenden platten Nadeln, die sich leicht in Wasser, aber wenig in Alkohol lösen.

Euxanthinsaures Blei, neutrales, $PbO . C_{42} H_{17} O_{21}$, wird durch Fällen aus der wässerigen Lösung des neutralen Ammoniaksalzes mit Bleizuckerlösung als gelber flockiger in Wasser wenig löslicher Niederschlag erhalten.

Euxanthinsaures Bleioxyd, basisches, $2 PbO . C_{42} H_{17} O_{21} + HO$, wird durch Fällen aus einer siedenden alkoholischen Lösung von Euxanthinsäure mit einer alkoholischen Lösung von basisch-essigsaurem Blei als gelber Niederschlag erhalten.

Euxanthinsaures Kali, $KO . C_{42} H_{17} O_{21} + HO$, krystallisirt aus einer warmen Lösung der Säure in überschüssigem doppelt-kohlensauren Kali in hellgelben Krystallschuppen, die mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak abgewaschen werden.

Euxanthinsaure Magnesia. Euxanthinsaures Ammoniak fällt die neutralen Magnesiasalze nicht. Mischt man aber Chlormagnesium mit hinreichend Salmiak, so dass es durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird, und setzt dann euxanthinsaures Ammoniak und etwas freies Ammoniak hinzu, so erhält man einen gelben amorphen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst, bald aber sich wieder als orangefarbene Gallerte abscheidet, die sich beim Stehen in ein glänzendes gelbes krystallinisches Pulver umwandelt, welches sich in Wasser nicht mehr löst, diese Krystalle sind ein basisches Salz, wahrscheinlich $2 MgO . C_{42} H_{17} O_{21} + 8 HO$, sie verlieren das Wasser (13,95 Proc.) bei 150° C. Dieses Salz macht wohl den Hauptbestandtheil der *Jaune indien* aus, doch ist das reine Salz viel schöner gelb als letzteres, welches einen weit grösseren aber wechselnden Magnesiagehalt hat. (Das

Salz enthält 9,5 Magnesia; im *Jaune indien* fand Erdmann 46 Proc. dieser Base).

Euxanthinsaures Silberoxyd, $AgO . C_{42}H_{17}O_{21}$, wird durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber erhalten; es ist ein gelatinöser gelblicher Niederschlag, er ist in Wasser etwas löslich und färbt sich am Licht braun.

Das euxanthinsaure Ammoniak wird durch die meisten Erdalkali- und Metallsalze gefällt. Die Niederschläge sind in der Mutterlauge, aus welcher sie entstanden, nicht löslich, lösen sich aber mehr oder weniger leicht in Wasser. Baryt- und Kalksalz bilden gelbe gelatinöse Niederschläge, die sich in vielem Wasser lösen, beim Erkalten aber wieder krystallinisch abscheiden. Das Eisenoxydsalz ist schwärzlich grün, das Eisenoxydulsalz weiss (nach Stenhouse tief grün), wird aber an der Luft dunkel gefärbt. Das Kupfersalz bildet eine gelbe dicke auch in reinem Wasser etwas lösliche Gallerte, die so steif ist, dass concentrirte Lösungen von euxanthinsaurem Ammoniak und Kupfersalz beim Mischen erstarren; Manganoxydul-, Nickeloxydul- und Zinkoxydsalz sind citrongelb; Quecksilberchlorid bringt erst nach längerer Zeit einen geringen gelblichen Niederschlag hervor.

Fe.

Euxanthon, Purrenon nach Stenhouse, Porron nach Berzelius. Indifferentes Zersetzungsproduct der Euxanthinsäure. Formel: $C_{40}H_{12}O_{12}$. Nach Gerhardt ist das Atomgewicht wahrscheinlich kleiner, vielleicht $C_{20}H_6O_6$; im letzten Falle wäre das Euxanthon isomer mit Alizarin und Oxynaphtalinsäure. Aeltere Formel des Euxanthons von Erdmann und Stenhouse $C_{26}H_8O_8$ oder $C_{13}H_4O_4$. Dieser Körper ward gleichzeitig von Erdmann und von Stenhouse aus der Euxanthinsäure erhalten, er entsteht sowohl durch Erhitzen der Säure oder ihres Baryt- oder Bleisalzes für sich, sowie durch Behandlung der trockenen Säure mit concentrirter Schwefelsäure, oder durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas. Die Euxanthinsäure zerfällt hierbei wie es scheint in folgender Weise:

$$\underbrace{C_{42}H_{18}O_{22}}_{\text{Euxanthinsäure}} = \underbrace{C_{40}H_{12}O_{12}}_{\text{Euxanthon}} + C_2O_4 + 6HO.$$

Doch ist es zweifelhaft, ob die Zersetzung so einfach ist wie die vorstehende Formel es angiebt.

Das Euxanthon wird durch trockene Destillation oder Sublimation der Euxanthinsäure erhalten; doch ist die Ausbeute viel grösser, wenn man die Säure nur bis auf etwa 160° oder 180° C. erhitzt, wobei sie anfängt zu schmelzen und sich wenig braun färbt, aber nicht verkohlt, während Kohlensäure und Wasser entweichen; Euxanthon ist hier nicht sublimirt, sondern bleibt im Rückstand; man behandelt denselben mit Ammoniak zur Lösung der Euxanthinsäure und krystallisirt das in Ammoniak nicht lösliche Euxanthon aus Alkohol um.

Aehnlich wie aus der freien Säure wird auch durch Erhitzen des Baryt- oder Bleisalzes in einer Porcellanschale Euxanthon erhalten. Weiter stellt man es dar durch längeres Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Euxanthinsäure in absolutem Alkohol; das Euxanthon scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung, besonders nach Zusatz von Wasser ab.

Oder man löst die Euxanthinsäure unter Abkühlung in concen-

trirter Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser, wo unreines Euxanthon sich abscheidet.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Präparat wird in der angegebenen Weise durch Behandeln mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Euxanthon bildet blassgelbe glänzende Krystallnadeln oder Blättchen, es ist wenig löslich in Wasser, in kaltem Alkohol oder Aether; in siedendem Alkohol löst es sich reichlich und krystallisirt beim Erkalten; beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es grösstentheils unzersetzt, aber leicht zersetzt sich ein Theil. Es reagirt durchaus neutral, löst sich in concentrirtem Ammoniak, beim Verdampfen bleibt es unverändert zurück; es löst sich auch leicht in Kali, aber nicht in verdünnten Säuren. Die alkoholische Lösung des Euxanthons wird durch Baryt, Kalk und neutrales Bleisalz nicht gefällt, mit basisch-essigsaurem Blei erhält man einen gelben zähen Niederschlag. Bestimmte Verbindungen von Euxanthon sind nicht dargestellt.

Das Euxanthon wird durch Behandeln mit Salpetersäure zersetzt, es bildet sich zuerst Porphyrinsäure, dann die Oxyporphyrinsäure, zuletzt Oxypikrinsäure.

Ob Brom und Chlor mit Euxanthon in ähnlicher Weise Substitutionsproducte bilden wie mit Euxanthinsäure, scheint nicht untersucht zu sein; bis jetzt sind diese Producte nur durch Zerlegung der Brom- und Chloreuxanthinsäure erhalten.

Abkömmlinge des Euxanthons.

Bromeuxanthon.

Wird Bibromeuxanthinsäure in Schwefelsäure gelöst und mit Wasser zersetzt, so fällt Bromeuxanthon als ein pulvriger Körper nieder, der Analogie nach vielleicht Tribromeuxanthon: $C_{40}H_9Br_3O_{12}$. Dieser Körper ist nicht näher untersucht.

Trichloreuxanthon[1]).

Nach **Laurent** und **Erdmann** $C_{40}H_9Cl_3O_{12}$. Wird aus der Bichloreuxanthinsäure durch Auflösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser dargestellt; die wässerige Flüssigkeit enthält eine Chlor- und Schwefelsäure haltende, mit Baryt ein lösliches Salz gebende Säure (Chlorhamathionsäure?) aber keine Salzsäure. Das Chloreuxanthon bildet aus Alkohol umkrystallisirt gelbe federartige Krystalle.

Porphyrinsäure.

Von **Erdmann** entdeckt. Formel der freien Säure nach ihm wahrscheinlich: $C_{26}H_6(NO_4)_3O_8$. Diese Säure bildet sich beim Uebergiessen von Euxanthon mit Salpetersäure von 1,31 in der Kälte; es zeigt sich hier zuerst keine Einwirkung, bald aber findet ein Aufschäumen unter Entwickelung rother Dämpfe statt; man setzt dann kaltes Wasser hinzu, worauf die weitere Einwirkung aufhört, und beim Erkalten die neue Säure sich als gelbes krystallinisches Pulver absetzt.

---

1) Dass Bichloreuxanthinsäure, $C_{42}H_{16}Cl_2O_{22}$, durch Lösen in Schwefelsäure Trichloreuxanthon, $C_{40}H_9Cl_3O_{12}$, geben soll, zeigt, dass die Formel des Euxanthons wahrscheinlich nicht $C_{40}H_{12}O_{12}$ ist, und dass die Zerlegung der Euxanthinsäure und die Abscheidung von Euxanthon daraus weniger einfach ist, als **Laurent** annahm (s. S. 964, bei **Euxanthon, Bildung**).

Die Porphyrinsäure ist in verdünnter Salpetersäure fast ganz unlöslich, in reinem Wasser löst sie sich ein wenig mit rother Farbe, sie löst sich nicht in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in kleinen röthlichgelben Krystallen.

Die Salze der Porphyrinsäure sind mehr oder weniger dunkelroth, sie verpuffen beim Erhitzen.

Porphyrinsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . C_{26}H_5(NO_4)_3O_7$. Das neutrale Salz fällt beim Sättigen der Säure mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak mit blutrother Farbe nieder; es ist auch in reinem Wasser wenig und mit gelbrother Farbe löslich. Wird dieses Salz bei 130° C. getrocknet, so verliert es Ammoniak, und es bleibt schwer lösliches saures Salz zurück, das aus der siedenden Lösung in hellrothen federartigen Krystallen krystallisirt, deren Zusammensetzung $NH_4O . HO . 2[C_{26}H_5(NO_4)_3O_7]$ ist.

Durch Fällen des porphyrinsauren Ammoniaks mit den betreffenden Metallsalzen erhält man das Baryt-, Kalk- und Bleisalz als rothe in vielem Wasser lösliche Niederschläge, das Kupfersalz bildet, aus heissen Lösungen gefällt, schwarzrothe Flocken, die beim Stehen oder durch Erhitzen in der Flüssigkeit körnig werden und dann mikroskopische spitze Octaëder zeigen.

Durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit Silbersalz wird ein rother flockiger Niederschlag (37,8 Proc. Silberoxyd enthaltend), aus dem sauren Ammoniaksalz wird ein in hellbronzegelben Blättchen krystallisirendes Salz (mit 23,9 Proc. Silberoxyd) erhalten; das letztere entspricht der Formel $AgO . C_{26}H_5(NO_4)_3O_7$, das erstere nahezu $= 2AgO . C_{26}H_5(NO_4)_3O_7$.

Oxyporphyrinsäure.

Von Erdmann entdeckt. Formel nach ihm: $C_{26}H_5(NO_4)_3O_8$. Diese Säure bildet sich bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon; sie unterscheidet sich von der Porphyrinsäure nur dadurch, dass sie 1 Aeq. Wasserstoff weniger enthält; Laurent meint, sie sei wohl mit dieser identisch, doch zeigt sie ein von ihr verschiedenes Verhalten gegen Ammoniak. Wird Euxanthon mit Salpetersäure von 1,31 specif. Gewicht erwärmt, und nach Beginn der Reaction das Gefäss vom Feuer entfernt, aber ohne Wasserzusatz stehen gelassen, bis die Reaction aufhört, so scheidet sich beim Erkalten die Oxyporphyrinsäure als gelbes krystallinisches Pulver ab. Die Säure löst sich in kohlensaurem Ammoniak, auch wenn dieses im Ueberschuss ist, wodurch sie sich von der Porphyrinsäure unterscheidet und trennen lässt; die dunkelrothe Lösung giebt beim Verdampfen ein schwarzrothes körnig krystallinisches Salz, das beim Erhitzen kein Ammoniak verliert.

Mit Kali bildet die Oxyporphyrinsäure ein Salz, welches auch in überschüssigem doppelt-kohlensauren Kali löslich ist. Das oxyporphyrinsaure Ammoniumoxyd giebt mit den Salzen der Erden und Metalloxyde braunrothe Niederschläge, die sich in Wasser etwas lösen. Die trockenen Salze verpuffen beim Erhitzen.

Durch fortgesetztes Erhitzen mit Salpetersäure geht die Oxyporphyrinsäure in Oxalsäure und Oxypikrinsäure über (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. V, S. 829). *Fe.*

Euxenit, nach den Analysen Scheerer's des von Jölster,

Nordre Bergenhuus Amt in Norwegen [1]), des von Tvedestrand in Norwegen [2]), Strecker's des von Tromoë bei Arendal [3]), Forbes' und Dahl's des von Alve [4]) eine Verbindung der Niobsäure und Titansäure mit Yttererde, Ceroxydul, Uranoxydul, Kalk u. s. w., nebst etwas Wasser. Durch besondere Untersuchungen fand A. E. Nordenskiöld [5]), dass die Reactionen der im Euxenit enthaltenen Säure nicht vollständig mit den Reactionen der Niobsäuren übereinstimmen, wie sie H. Rose fand (vergl. Diansäure). Der Euxenit, orthorhombisch nach Breithaupt [6]), gewöhnlich derb, ohne Spuren von Spaltbarkeit, mit unvollkommen muschligem Bruch ist bräunlich schwarz mit röthlich braunen Strich, undurchsichtig, in Splittern durchscheinend, hat metallischen Wachsglanz, die Härte = 6,5, das specif. Gewicht = 4,6 bis 5,0, wird von Säuren nicht angegriffen, ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, giebt beim Erhitzen Wasser, wird beim Glühen gelblich braun und giebt mit Borax oder Phosphorsalz gelbe Gläser, von denen das letztere beim Abkühlen hellgrün oder farblos wird. *K.*

Euzeolith, syn. Stilbit.

Evacuiren, Auspumpen, s. unter Luftpumpe.

Evaporiren, syn. Abdampfen (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 2).

Evernia, *E. prunastri*, *Parmelia prunastri*. Diese Flechte enthält, nach Rochleder und Heldt [7]), neben Fett, Faser u. s. w. ein Chromogen, welches mit Lecanorsäure von Schunck identisch ist; nach Stenhouse enthält sie eine eigenthümliche Flechtensäure, die Evernsäure, neben Usninsäure (s. d. Art.), ob immer, ob nach dem Standpunkt, Klima u. s. w., nicht statt dessen oder daneben zuweilen auch Lecanorsäure, bleibt zu untersuchen; nach Hesse enthält sie auch Oxalsäure. *Fe.*

Everninsäure, Evernesinsäure, Evernessäure. Zersetzungsproduct der Evernsäure, von Stenhouse [8]) entdeckt. Formel: $C_{18}H_{10}O_8$ oder $HO . C_{18}H_9O_7$. Diese Säure bildet sich bei Einwirkung von kaustischen Alkalien auf Evernsäure:

$$\underbrace{C_{34}H_{16}O_{14}}_{\text{Evernsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure}} + \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure.}}$$

Die Orsellinsäure zersetzt sich rasch weiter in Kohlensäure und Orcin ($C_{13}H_8O_4$), welches sich daher immer in der Mutterlauge findet.

Zur Darstellung der Everninsäure wird Evernsäure in einem geringen Ueberschuss von kaustischem Kali einige Minuten gekocht, worauf man mit Kohlensäure sättigt und verdampft; beim Erkalten krystallisirt everninsaures Kali, welches mit kaltem Weingeist abgewaschen, und dann mit Kohle in wässeriger Lösung behandelt wird; beim Zersetzen der farblosen Lösung mit Salzsäure scheidet sich Everninsäure in langen haarförmigen seideglänzenden Krystallen ab.

Besser als mit Kali zersetzt man die Evernsäure durch Kochen mit Barytwasser, es scheidet sich bald kohlensaurer Baryt ab, und aus

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. L, S. 149. — [2]) Ebendas. Bd. LXXII, S. 566. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 384. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 444 u. Bd. LXIX, S. 353. — [5]) Pogg. Annal. Bd. CXI, S. 288. — [6]) Berg- u. hüttenm. Ztg. Bd. XVII, S. 62. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 2. — [8]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 86.

dem Filtrat fällt Salzsäure oder Essigsäure die Everninsäure, welche in Lösung durch Behandlung mit Kohle leicht farblos erhalten wird.

Enthält die Everniaflechte viel Evernsäure, so kann man sie auch nur mit Wasser auskochen, die wässerige Lösung abdampfen, und darauf mit etwas Salzsäure versetzen, wo dann nach einiger Zeit unreine Everninsäure sich abscheidet (Hesse).

Die Everninsäure bildet der Benzoësäure ähnliche Krystallblättchen; sie ist farblos, geschmack- und geruchlos, ist wenig in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, und sehr leicht in Alkohol oder Aether löslich, die Lösungen röthen Lackmus. Die Säure schmilzt bei 157° C., stärker erhitzt wird sie zersetzt, es entwickelt sich ein angenehmer (nach Hesse erstickender) Geruch, zugleich bildet sich ein weisses krystallinisches Sublimat.

Schwefelsäure löst die Everninsäure leicht auf; Schwefelsäurehydrat färbt sich dadurch nach einiger Zeit, rauchende Schwefelsäure sogleich bräunlich; beim Erhitzen findet Verkohlung und Entwickelung von schwefliger Säure statt.

Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte kaum auf Everninsäure ein, concentrirte Salpetersäure zersetzt sie langsam in der Kälte, leichter beim Erwärmen; es bildet sich eine der Oxypikrinsäure ähnliche Nitrosäure die Evernitinsäure (s. d. Art.) neben Oxalsäure und einigen anderen nicht weiter untersuchten Substanzen.

Die Everninsäure giebt mit Kalilauge gekocht, kein Orcin; Chlorkalklösung färbt die Säure gelblich; ihre ammoniakalische Lösung wird an der Luft nicht roth.

Von den Salzen der Everninsäure sind nur wenige dargestellt.

Everninsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{18}H_9O_7$. Dieser Aether bildet sich nicht aus Everninsäure und Alkohol bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas. Er ist bis jetzt nur aus Evernsäure erhalten, indem man diese mit starkem Alkohol 8 bis 10 Stunden kochte, die Lösung abdampfte bis nahe zur Trockne, dann mit kaltem Wasser das Orcin entfernte, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Kohle den Evernin-Aether von anhängendem Harz reinigte. Zweckmässiger stellt man den Aether dar durch Auflösen von Evernsäure in Alkohol unter Zusatz von kaustischem Kali, Kochen der Flüssigkeit, Neutralisiren mit Kohlensäuregas und Eindampfen; aus der dunkelbraunen Flüssigkeit, welche noch Orcin enthält, scheiden sich braune Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Kohle gereinigt werden.

Der Everninsäureäther bildet farblose lange Krystalle, die ohne Geruch und Geschmack sind, die sich nicht in kaltem und kaum etwas in kochendem Wasser lösen; sie lösen sich leicht in Alkohol oder Aether. Der Everninäther schmilzt bei 56° C. und krystallisirt wieder beim Erkalten; er ist leicht löslich in kaustischem Kali ohne sich dabei zu zersetzen, in Ammoniak oder kohlensaurem Kali löst er sich nicht; er färbt sich unter dem Einfluss von Basen nicht an der Luft, auch Chlorkalklösung färbt ihn nicht; Kochen mit Kali giebt kein Orcin.

Everninsaurer Baryt, $BaO . C_{18}H_9O_7, + 2HO$, wird durch Zersetzung der Evernsäure mit Barytwasser erhalten; die mit Kohlensäure neutralisirte Masse wird abgedampft, durch Waschen mit kaltem Alkohol oder Aether von Orcin und Farbstoff befreit, und der Rückstand aus schwachem Spiritus krystallisirt. Das Barytsalz bildet lange harte vierseitige fächerförmig gruppirte Prismen; es ist fast unlöslich

in Alkohol, aber löslich in schwachem Spiritus. Die Krystalle verlieren im Vacuum so wie bei 100°C. Krystallwasser.

Everninsaures Silberoxyd, $AgO . C_{18}H_9O_7$, wird durch Fällen von everninsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silber als weisser Niederschlag erhalten. *Fe.*

Evernitinsäure[1]. Eine Nitrosäure, von Hesse (1861) dargestellt; Zersetzungsproduct der Everninsäure durch Salpetersäure. Die Zusammensetzung der Säure ist noch nicht bestimmt, nach dem Kalisalz kann sie $C_{18}H_8(NO_4)_2O_8$ oder $C_{18}H_9(NO_4)_3O_4$ sein. Eine der Oxypikrinsäure ähnliche Säure. Sie wird erhalten, wenn man Everninsäure mit dem zehnfachen Gewicht reiner starker Salpetersäure bei gelinder Wärme behandelt; die Everninsäure löst sich unter Entwickelung von salpetriger Säure; die bräunlich gelbe Lösung wird dann nach dem Abkühlen mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Lösung eingedampft und mit Alkohol ausgezogen; wird das Filtrat abgedampft zur Entfernung des Alkohols, so scheidet sich nach dem Erkalten eine geringe Menge einer amorphen Substanz ab; versetzt man das Filtrat nun mit Salpetersäure, so trübt es sich, und nach einigen Stunden haben sich Nadeln von Evernitinsäure abgeschieden, während Oxalsäure und andere fremde Substanzen gelöst bleiben.

Die Evernitinsäure bildet dünne lange blassgelbe Prismen oder ein weisses krystallinisches Pulver; sie löst sich schwer in kaltem (in 800 bis 1000 Thln. von 25°C.), leichter in kochendem Wasser; beim Erkalten einer siedend gesättigten Lösung scheidet die Säure sich in Oeltröpfchen ab, die sich beim Stehen in Prismen umwandeln; die wässerige Lösung der Säure ist gelb, schmeckt adstringirend, reagirt aber nicht sauer. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, und diese Lösung reagirt sauer. Die Säure löst sich auch in Aether. Sie schmilzt und verkohlt in höherer Temperatur, schnell erhitzt zeigt sie schwache Verpuffung. Sie färbt die Haut gelb; sie ist in Salpetersäure löslich.

Von den evernitinsauren Salzen, die sich direct darstellen lassen, sind nur wenige untersucht.

Evernitinsaurer Baryt wird durch Mischen des mit Essigsäure versetzten Natronsalzes mit Chlorbariumlösung erhalten; es scheidet sich nach einiger Zeit in bräunlich gelben Nadeln ab, die beim Erhitzen heftig verpuffen.

Evernitinsaures Bleioxyd. Wird eine mit wenig Essigsäure versetzte Lösung von evernitinsaurem Alkali mit essigsaurem Blei gefällt, so scheidet sich ein Salz in bräunlich gelben Krystallnadeln (die 30 Proc. Blei enthalten) ab, welche beim Erhitzen heftig explodiren.

Beim Fällen von neutralen oder basischen Lösungen von evernitinsaurem Alkali entstehen andere Bleisalze.

Evernitinsaures Kali, über Schwefelsäure getrocknet ist das Salz $2KO . C_{18}H_6(NO_4)_2O_6 + 3HO$ oder $2KO . C_{18}H_7(NO_4)_3O_2 + HO$. Wird aus der Lösung der Evernitinsäure in Kalilauge durch Behandeln mit Kohlensäure abgeschieden. Das Salz bildet orangerothe Krystallnadeln, die sich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe lösen, sie verlieren über Schwefelsäure 6,7 Proc. Wasser und verpuffen beim Erhitzen heftig. Die wässerige Lösung reagirt neutral. *Fe.*

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 300.

Evernsäure, Everniasäure. Eine der Lecanorsäure homologe Flechtensäure, von Stenhouse[1]) (1848) in der *Evernia prunastri* aufgefunden. Formel: $C_{34}H_{16}O_{14}$[2]) oder $HO.C_{34}H_{15}O_{13}$. Zu ihrer Darstellung wird die Flechte mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalkmilch kalt ausgezogen, das gelbliche Filtrat mit Salzsäure gefällt, hierauf der hellgelbe flockige Niederschlag nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser vorsichtig getrocknet und dann in der Wärme mit schwachem Spiritus wiederholt ausgezogen (aber ohne dabei zum Sieden zu erhitzen), bis etwa $^2/_3$ gelöst sind (es bleibt Usninsäure zurück); aus dem Filtrat scheidet sich gelbliche Evernsäure aus, die durch Umkrystallisiren aus schwachem Spiritus unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Oder man trocknet den durch Säure aus der basischen Lösung erhaltenen Niederschlag, extrahirt mit Aether, verdampft das Filtrat, wo unreine Evernsäure zurückbleibt, die wie angegeben, durch Behandeln mit Alkohol und Thierkohle gereinigt wird.

Die Evernsäure bildet kleine zusammenhängende farblose geschmack- und geruchlose Krystalle, ist unlöslich in kaltem und wenig löslich in kochendem Wasser, sie löst sich reichlich in kaltem, noch leichter in kochendem Alkohol und in Aether; eine heiss gesättigte alkoholische Lösung gesteht beim Erkalten krystallinisch, die Lösungen röthen Lackmus. Die Säure bleibt bei 100° C. unverändert, sie schmilzt bei 164° C., bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, wobei sich Orcin neben einem empyreumatischen Oel bildet. Die Evernsäure wird durch Chlorkalklösung gelblich gefärbt; ihre ammoniakalische Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und wird dunkelroth. Bei Einwirkung von Alkalien, Kalilauge oder Barytwasser zerfällt die Evernsäure in Everninsäure und Orsellinsäure, welche letztere Säure aber schnell sich weiter in Orcin und Kohlensäure spaltet (s. Everninsäure). Die Evernsäure absorbirt leicht Brom. Beim Kochen mit Alkohol zerfällt die Evernsäure in Everninsäureäther und Orsellinsäureäther, welche letztere Verbindung zum Theil sich sogleich weiter zersetzt. Von den Evernsäure-Salzen ist nur das Baryt- und Kalisalz untersucht.

Evernsaurer Baryt, $BaO.C_{34}H_{15}O_{13} + HO$, wird durch Auflösen der Säure in überschüssigem kalten Barytwasser, Neutralisiren der Lösung mit Kohlensäure und Umkrystallisiren aus schwachem Spiritus mit Zusatz von Thierkohle rein erhalten. Das reine Salz bildet kleine weisse prismatische Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, aber sehr löslich in schwachem Spiritus.

Evernsaures Kali, $KO.C_{34}H_{15}O_{13}$, wird dargestellt durch Auflösen der Säure in kaustischem Kali, Neutralisiren mit Kohlensäure und Umkrystallisiren des hierbei sich abscheidenden Salzes aus schwachem Spiritus mit Zusatz von etwas Thierkohle. Das reine Salz ist farblos, seideglänzend, löst sich wenig in kaltem Wasser und wässerigem kohlensauren Kali, aber leicht in Spiritus wie in wässerigem kaustischen Kali. *Fe.*

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 83.

[2]) Schunck schlägt die Formel $C_{36}H_{17}O_{15}$ vor (die aber zu den Zersetzungen nicht so gut passt), und meint, die Säure könnte gepaart sein aus Lecanorsäure und Everninsäure (Everncsinsäure). Philosoph. Magaz. [4.] T. XXIII, p. 249; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 27.

Evonymin hatte Riederer[1]) einen harzigen Bitterstoff genannt, der aus Spindelbaumsamenöl erhalten war, indem die Lösung des Oels in Aether und Alkohol mit Magnesia zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und der durch Verdampfen der Lösung erhaltene Rückstand mit Aether behandelt wird; beim Verdunsten der ätherischen Lösung soll Evonymin in warzenförmigen Krystallen zurückbleiben, die unlöslich in Wasser sind, aber doch sehr bitter schmecken. Dass dieser Körper rein sei, ist zweifelhaft. *Fe.*

Evonymit nennt Kubel[2]) eine zuckerartige Substanz aus den Zweigen von *Evonymus europaeus.* Er wird aus der Cambialschicht der dickeren Zweige durch Ausziehen mit starkem Alkohol erhalten; durch Verdampfen wird der Evonymit in monoklinometrischen stark glasglänzenden Krystallen erhalten. Dieser Körper hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{12}$, d. i. die des Mannits, er hat auch sonst alle Eigenschaften des Mannits, nur unterscheidet er sich von diesem durch die wesentlich verschiedene Krystallform, und durch den höheren Schmelzpunkt (182° C.). Gilmer[3]) hält den Evonymit für identisch mit Dulcit.

Evonymus, *E. europaeus*, s. Spindelbaum und Spindelbaumöl, 1ste Aufl. Bd. VIII, S. 95.

Excremente[4]). Excremente oder Darmentleerungen bestehen im Allgemeinen einentheils aus den unverdauten und unverdaulichen Ueberresten der genossenen Nahrungsmittel, anderntheils aus den Secreten, welche die Schleimhaut und die drüsigen mit dem Darmrohr in Verbindung stehenden Organe liefern. Es ergiebt sich daraus ohne Weiteres, dass die chemische Zusammensetzung dieser Ausscheidungen eine sehr complexe, und überdies nach der Art der Nahrung sehr verschiedene sein wird.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der menschlichen

---

[1]) Buchn. Repert. Bd. XIV, S. 1; vergl. auch Grundner, Ebend. Bd. XCVII, S. 315. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 372. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 375.

[4]) Literatur. Berzelius, Lehrb. d. Chem. Bd. IX, 4. Aufl., S. 340 bis 349. — Lehmann, Zoochemie 1858, S. 103 bis 108 u. S. 425 bis 428. — L. Wehsarg, Mikroskop. u. chem. Unters. der Fäces gesunder erwachsener Menschen. Dissert. Giessen 1853. — J. Ihring, Mikroskop. chem. Unters. menschlicher Fäces unter verschiedenen pathol. Verhält. Dissert. Giessen 1852. — W. Marcet, Phil. Transact. 1854, p. 265. — Derselbe, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIX, p. 91 bis 98. — F. Hoppe, Arch. f. path. Anat. Bd. X, S. 144. — Hermann, De rationibus dosium Calomellis. Dissert. Havniae 1839. — Merklein, Ueber die grünen Stühle nach dem Gebrauche des Calomels. Dissert. München 1842. — Kersten, Walther's u. Ammon's Journ. f. Chir. Bd. III, S. 180. — Laveran u. Millon, Annal. de. chim. et de phys. [3.] T. XXII, p. 135. — H. Wagner, De effectu Natri sulfurici. Dissert. Dorpati 1853 u. Arch. f. phys. Heilkunde Bd. XII, S. 93. — H. Aubert, Zeitschr. f. rat. Medicin. N. F. Bd. II, S. 225. — Porter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 109. — Fleitmann, Pogg. Annal. Bd. LXXVI, S. 356. — J. R. Rogers, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 85. — Morin, Berzelius's Thierchem. S. 348. — Braconnot, Ebendas. S. 350. — Derselbe, Journ. de chim. méd. 1837, p. 428. — Cap u. Henry, Journ. d. Pharm. 1840, S. 22. — Brugnatelli, Annal. de chim. T. XCVI, p. 55. — J. Fl. Heller, Arch. f. phys. Chem. 1844, S. 132. — Péligot, Compt. rend. T. XXXIII, p. 490. u. T. XXXIV, p. 278; Annal. de chim et de phys. [3.] T. LVIII, p. 83. — Enz, Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. 1855, Bd. IV, S. 321. — W. Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 348. — Gorup-Besanez u. Fr. Will, Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 117.

Excremente findet man darin Epithelialgebilde und die morphotischen Bestandtheile des Schleimes, letztere bei katarrhalischen Affectionen oft in solcher Menge, dass die Stühle dadurch ein milchiges Ansehen erhalten (Chylorrhoea), man findet ferner Elementarformbestandtheile der Nahrungsresiduen, als: Pflanzenzellen und Spiralgefässe, Stärkmehlkörner, Primitivmuskelbündel, parallelopipedische Stücke derselben, gewöhnlich gelb tingirt, — Bindegewebsfasern, Fettbläschen und Fettzellgewebe; in Folge pathologischer Processe im Darm und auf der Darmschleimhaut können ferner die Excremente Gewebsbestandtheile der Membranen des Darms, Exsudatmassen, Blutkörperchen und geronnenen Faserstoff, endogene Zellenbildungen u. s. w. enthalten. Infusorien und Pilze sind ferner eine ebenso wenig seltene Erscheinung in den Excrementen, als Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

In den meisten Fällen ist die Reaction der Excremente sauer, oft aber auch neutral oder alkalisch. Da nach den Beobachtungen von Wehsarg die Excremente gesunder erwachsener Individuen im Mittel aus 17 Beobachtungen 26,7 Procent fester bei 120° C. getrockneter Stoffe enthalten, die Gewichtsmenge der in 24 Stunden entleerten Kothmenge aber im Mittel 131 Gramm beträgt, so werden von erwachsenen Menschen in 24 Stunden etwa 35 Gramm fester Stoffe durch den Darm ausgeschieden.

Der bei weitem grössere Theil der festen Stoffe der Excremente besteht aus unlöslichen Speiseresiduen, unlöslichen Salzen und Sand. In dem in Wasser, Weingeist und Aether löslichen Antheile des festen Rückstandes der Excremente findet man, jedoch keineswegs constant, geringe Mengen eiweissartiger Körper, flüchtige Fettsäuren, worunter Buttersäure und Essigsäure, — Milchsäure, zuweilen Zucker, Taurin, harzartige Zersetzungsproducte der Galle, worunter Choloidinsäure und Dyslysin, in seiner Natur veränderten Gallenfarbstoff, aber nur sehr selten unzersetzte Galle (nur dann, wenn die Speisen den Darmcanal schneller durchlaufen, wie bei Diarrhoe, Tuberkulose, und wenn reichlichere Gallenabsonderung stattfindet), — Fett (zuweilen in bedeutenden Mengen und margarinähnlichen Massen), das von Marcet entdeckte Excretin und die Excretolinsäure (s. d. Art. S. 976), und wenig lösliche Salze, worunter vorwiegend phosphorsaure Alkalien, dagegen nur Spuren von Chlornatrium und löslichen Sulfaten, und mehr Kali als Natron. Der in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Theil enthält neben Speiseresten und Sand phosphorsaure Erden und Eisenoxyd, zuweilen nach dem Genusse oxalsäurehaltiger Nahrungsmittel auch oxalsauren Kalk.

Coagulables Albumin kommt zwar bisweilen in normalen Stühlen vor, aber keineswegs constant; in grösster Menge jedoch bei der Ruhr; die Digestionen sind hier oft so reich an Albumin, dass die ganze Flüssigkeit auf Salpetersäurezusatz oder beim Kochen erstarrt; auch in den Typhusstühlen ist das Albumin eine constante Erscheinung. Geringe Mengen von Albumin finden sich endlich auch in den Cholerastühlen, und zuweilen bei Darmtuberkulose und bei Bright'scher Krankheit.

Fett findet man in den Excrementen in grösserer Menge nach Genuss fettreicher Nahrungsmittel, und krankhafter Weise auch wohl bei Consumptionskrankheiten.

Zucker hat man, jedoch nicht constant, bei Diabetes in den Excre-

menten nachgewiesen. In den Excrementen eines Hundes fand Hoppe nach achttägiger Fütterung mit täglich 100 bis 200 Gramm Rohrzucker niemals Zucker.

Die hellgelben halbflüssigen Excremente der Säuglinge enthalten gewöhnlich sehr viel von der genossenen Milch herrührendes Fett und geronnenes Caseïn. Im alkoholischen Extract lassen sich in der Regel Gallenfarbstoff und zuweilen auch Gallensäuren nachweisen (Lehmann).

Stühle nach Calomelgebrauch enthalten fast constant Schwefelquecksilber, wovon auch die charakteristische grüne Farbe dieser Stühle herzurühren scheint (Hermann, Merklein, Höfle, Lehmann); solche Stühle enthalten aber auch ziemlich häufig Gallenfarbstoff und Gallensäuren, ein Resultat, welches in den Beobachtungen Buchheim's seine Erklärung findet, welche zeigten, dass fortgesetzte Calomeldosen bei mit Gallenfisteln versehenen Hunden Vermehrung der Gallensecretion bewirken können.

Die dunklen oft schwarzen, häufig aber auch grünen Stühle nach längerem Gebrauch von Eisenpräparaten oder eisenhaltigen Mineralwassern, namentlich solchen, die neben kohlensaurem Eisenoxydul schwefelsaures Natron enthalten, verdanken, wie Kersten zuerst gezeigt hat, ihre Färbung dem den Excrementen stets beigemengten Schwefeleisen.

Manche vegetabilische Stoffe bedingen zuweilen auch eine mehr oder weniger grüne oder schwarze Farbe der Excremente; Indigo färbt sie grün, Heidelbeeren schwärzlich (grün), Rhabarber, Gummigutt, Safran lichtgelb.

Quantitative Analysen menschlicher Excremente hat Wehsarg angestellt. In 1000 Theilen derselben fand er: Wasser 733,0, feste Stoffe 267,0, in Wasser lösliche Stoffe 53,4, Alkoholauszug 41,6, Aetherauszug 30,7, unlösliche Speisenreste 80,0, durch Ammoniak fällbare anorganische Salze 10,95.

Unter den Aschenbestandtheilen der menschlichen Excremente (s. über die Bestandtheile d. Bd. S. 512) treten, worauf Liebig zuerst aufmerksam machte, die löslichen Salze sehr zurück, nur dann gehen lösliche Salze in grösserer Menge mit den Excrementen ab, wenn sie Diarrhoe hervorrufen (Laveran, H. Wagner, Millon, Aubert, Lehmann, Ihring). Kochsalz findet sich in grösseren Mengen schon bei leichteren Diarrhöen, namentlich aber in den Cholerastühlen. Genauere Aschenanalysen der menschlichen Excremente wurden von Porter und Fleitmann ausgeführt. Ersterer fand in 100 Thln. der Asche: Kali 6,10, Natron 5,07, Kalk 26,46, Magnesia 10,54, Eisenoxyd 2,50, Phosphorsäure 36,03, Schwefelsäure 3,13, Kohlensäure 5,07, Chlornatrium 4,33. Fleitmann fand in der Asche menschlicher Excremente 30,58 Proc. löslicher Salze. Berzelius fand in den Excrementen relativ weniger Kalk und mehr Magnesia, als in der Nahrung aufgenommen wurde, und nach den Beobachtungen von Wehsarg enthält der Koth meist nur Spuren phosphorsauren Kalks, phosphorsaure Magnesia aber in reichlicher Menge, womit die Zahlen Porter's und Fleitmann's freilich nicht übereinstimmen. Die Asche der Excremente von Kühen, Schafen und Pferden fand J. R. Rogers (s. S. 512) ähnlich zusammengesetzt, nur fanden sich darin kaum Spuren kohlensaurer Alkalien.

Ueber den Stoff, welcher den eigenthümlichen Geruch der mensch-

lichen Excremente bedingt, fehlt es an bestimmten Angaben; W. Marcet hebt den Fäcalgeruch der Excretolinsäure hervor; ausserdem ist es bemerkenswerth, dass beim Schmelzen von Albuminaten mit Kalihydrat, und noch mehr beim Uebersättigen des wässerigen Auszuges der Schmelze mit Essigsäure frappant der Geruch nach Fäces auftritt. Dieser Geruch scheint von einer flüchtigen krystallisirbaren Verbindung herzurühren, die Bopp zuerst isolirte, aber wegen ihrer zu geringen Menge nicht näher studiren konnte.

Ueber die Excremente von Thieren liegen mehrere, gegenwärtig aber zum Theil veraltete Untersuchungen vor. In den Excrementen von Kühen fand Morin ausser Futterresten und Gallenbestandtheilen Buttersäure, und eine in Wasser lösliche durch Bleizucker, Eisenvitriol, Alaunlösung und Galläpfelinfusion fällbare Materie, die er Bubulin nannte.

Die Excremente des Klippdachses, *Hyrax capensis*, stellen getrocknet das sogenannte Hyraceum oder Dasjespis (s. d. Art.) dar.

Die Excremente des Krokodiles enthalten eine erhebliche Menge Cholesterin, aber weder in diesen noch in jenen anderer Thiere konnte W. Marcet Excretin auffinden.

Nachtigallenexcremente hat Braconnot untersucht. In 100 Thln. der getrockneten Excremente fand er: Harnsäure, harnsaures Kali und harnsaures Ammoniak 52,7, in Alkohol unlösliches Extract 33,3, eisenhaltigen phosphorsauren Kalk 4,3, schwefelsaures Kali 3,3, Gallensäuren (Bilifellinsäure) 28, Chlorkalium 0,8, phosphorsaures Kali und Ammoniak 0,8, brennbare (organische) nicht näher bestimmte Säuren mit Ammoniak 0,7, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia 0,2, freie Milch und Essigsäure 0,3, Darmschleim 0,3, Gallenharz (Choloidinsäure?) 0,3, fette Säuren 0,2, Salmiak 0,2.

Mit den Excrementen des Truthahns haben Cap und Henry Versuche angestellt; sie bestehen aus rundlichen Massen, die einen festen gelben Kern und eine weisse Hülle haben, welche letztere Cap und Henry für den Harn des Thieres mit Recht ansehen. Sie wiesen darin harnsaures Ammoniak, harnsauren Kalk, freie Harnsäure, Harnstoff, phosphorsauren und kohlensauren Kalk, Extractivstoffe und Spuren von Kieselerde, Eisenoxyd und Chlornatrium nach.

Der Guano (s. S. 522 u. d. Art.), das Verwesungsproduct der Excremente gewisser Seevögel der Südsee enthält Guanin, harnsaures Ammoniak, oxalsaures Ammoniak, phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und oxalsauren Kalk, ausserdem Pflanzenreste und bisweilen Kieselskelette von Bacillarien. Ob die frischen Vogelexcremente auch bereits Guanin enthalten, ist noch zweifelhaft, doch aus weiter unten zu erwähnenden Gründen nicht unwahrscheinlich. Es ist übrigens zu berücksichtigen, dass das, was man Vogelexcremente nennt, immer ein Gemenge von Harn und Darmausscheidungen ist, und die harnsauren Salze u. s. w. wohl dem ersteren angehören.

Auch die sogenannten Schlangenexcremente, wie sie zur Darstellung der Harnsäure verwendet werden: weisse kreidige Massen, sind nur der Harn dieser Thiere, der anfangs breiartig ist, aber bald erhärtet. Sie bestehen grösstentheils aus sauren harnsauren Alkalien, etwas Harnstoff und phosphorsauren Erden.

Die Excremente der Insecten bestehen grösstentheils aus den Rudimenten der Gewebstheile, welche dem Thier zur Nahrung gedient

haben; den Excrementen sind aber, wenn die Thiere keine besonderen harnbereitende Organe besitzen, immer Harnbestandtheile beigemengt.

Die rothen Excremente der Schmetterlinge enthalten sehr viel harnsaures Alkali (Brugnatelli, Heller). Wenn die Schmetterlinge nur Honig aufgesaugt haben, so enthalten ihre Darmcontenta, nach Lehmann, oft freie Harnsäure in schönen Krystallen. Der rothe Farbstoff der Excremente ist ein öliger, in Wasser sich in Tröpfchen ausscheidender Körper. Ausserdem enthalten sie noch etwas phosphorsauren und oxalsauren Kalk.

Die Excremente der Raupen enthalten ausser Pflanzenzellen auch sehr viel Chlorophyll und Stärkmehl, das letztere sowohl in Form von Kugeln als auch in Form von Stäbchen, wie es sich in den Euphorbiaceen findet; besonders reich sind diese Excremente an oxalsaurem Kalk, der nicht bloss von den Ingestis herrühren kann, da ihn Lehmann auch in den sogenannten Gallengängen der Raupen fand. Obgleich die Darmsäfte und der Mageninhalt der Raupe stark alkalisch reagiren, so sind die Excremente doch meist neutral, und zuweilen sauer. In letzterem Falle enthalten sie Krystalle von Harnsäure, die sonst nur in geringer Menge vorkommt. In den Excrementen der Seidenraupe fand Lehmann im Mittel dreier Analysen nur 0,0362 Proc. Stickstoff, während die Blätter von *Morus nigra* 4,560 Proc. Stickstoff enthielten. Nach Péligot sind die Excremente der Seidenraupe, wenn sie bereits die ersten Fäden gesponnen haben, grün oder weiss und reich an Harnsäure, etwas später sondern sie eine farblose alkalische Flüssigkeit ab, die nicht, wie man bis dahin glaubte, ammoniakalisch ist, sondern kohlensaures Kali enthält (Lassaigne, Péligot).

In den Darmcontentis der Larven von *Chrysomela aenea* und in denen der Käfer selbst fand Enz den Gerbstoff nicht wieder, den sie mit den Blättern der Erlen verzehren; W. Wicke dagegen konnte selben in ihren Excrementen nachweisen.

In den Spinnenexcrementen wurde von Gorup-Besanez und Fr. Will Guanin nachgewiesen. Die Excremente sind weisslich gelb, zuweilen von beigemengten Gewebsrudimenten der Fliegen stellenweise bräunlich, und getrocknet leicht zu pulvern. Sie lösen sich nicht in Wasser, nur sehr wenig in Alkohol, leicht jedoch in Salzsäure und Schwefelsäure. Die salzsaure Lösung besitzt eine bräunliche Farbe; wird sie mit Wasser verdünnt, so scheiden sich nach kurzer Zeit wohlausgebildete farblose Krystalle mit allen Eigenschaften des salzsauren Guanins aus. Auf dem Platinblech erhitzt, bräunen sich die Excremente, stossen ammoniakalische Dämpfe aus, und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle. Mit Salpetersäure vorsichtig abgedampft, geben sie einen citronengelben Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tief gelbrother Farbe löst. J. Davy, der dieses Verhalten schon beobachtete, hielt den dasselbe veranlassenden Körper für Xanthicoxyd.

Die Excremente einer Schnecke hat Braconnot untersucht, und sie der grössten Masse nach aus Aggregaten unverletzter Stärkekörner zusammengesetzt gefunden. Sie stellten längliche zerbrechliche weisse Körperchen von fast krystallinischem Ansehen dar.

G.-B.

Excretin[1]. Unter diesem Namen beschrieb Marcet einen krystallisirbaren Bestandtheil der menschlichen Excremente, den er auf nachstehende Weise gewann: Die Excremente, wenn sie die Consistenz haben, welche bei gesunden Menschen gewöhnlich ist, werden mit kochendem Alkohol ausgezogen. Sind sie flüssiger als gewöhnlich, so müssen sie vor der Behandlung mit Alkohol im Wasserbade concentrirt werden. Den Alkoholauszug lässt man stehen, decantirt vom Bodensatze, versetzt zuerst mit einer kleinen Quantität dicker frisch bereiteter Kalkmilch, darauf mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelt. Nach einigen Stunden hat sich ein Niederschlag gebildet, den man abfiltrirt. Er enthält Kalk und Excretin. Man zieht diesen Niederschlag mit Alkohol, dem etwas Aether zugefügt ist, drei- bis viermal aus, filtrirt die Flüssigkeiten, und lässt sie an einem kalten Orte freiwillig verdunsten. Das Excretin scheidet sich in Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Behandeln mit Thierkohle reinigt.

Aus seinen Analysen leitet Marcet für das Excretin die Formel $C_{78}H_{78}SO_2$ ab; es ist dieser Körper demnach schwefelhaltig.

Das Excretin ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und verwandelt sich in letzterem in eine weiche gelbe harzartige Masse. Es ist kaum löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, ebenso in Aether. Diese Lösungen sind neutral. Die Krystalle des Excretins schmelzen bei 92⁰ bis 96⁰ C. und werden beim Erkalten nicht wieder krystallinisch, es hinterbleibt eine Masse von harzähnlicher Consistenz. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, entwickelt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und hinterlässt einen braunen Fleck, der endlich vollständig verschwindet. Kochende Kali- oder Natronlauge greifen es nicht an, ebenso wenig verdünnte Mineralsäuren; von siedender Salpetersäure wird es unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt. Das Excretin scheint sehr schwierig zersetzbar zu sein, denn Marcet fand es in den Excrementen der Abtritte nach längerem Verweilen daselbst. *G.-B.*

Excretolinsäure[2], eine nur sehr unvollkommen studirte ölartige Substanz von sauren Eigenschaften, die Marcet aus dem heiss bereiteten Alkoholextract menschlicher Excremente durch Kalkhydrat fällte. Um sie aus dem Niederschlage auszuziehen, zersetzte Marcet denselben durch Schwefelsäure, schüttelte mit Aether, welcher die freigewordene Säure aufnahm, und wusch sie mit Wasser.

Die Excretolinsäure besitzt einen fäculenten Geruch, schmilzt bei 25⁰ bis 26⁰ C., riecht beim Erhitzen auf Platinblech wie verbrennendes Excretin, verbrennt mit heller Flamme vollkommen, verbindet sich mit Kali, ist in Wasser unlöslich, löslich in Aether, wenig in kaltem und leicht löslich in heissem Alkohol. Die Lösung zeigt deutlich saure Reaction. Zusammensetzung unbekannt. *G.-B.*

Exomorphismus s. unter Endomorphismus.

Exophacin s. Endophacin.

---

[1]) Marcet, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIX, p. 91 bis 98. Chem. Centralbl. 1860, S. 586. — [2]) Marcet, Phil. Transact. 1854, p. 265; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 713; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 382.

Exosmose s. Diffusion d. Bd. S. 441.

Expansibilität, Expansionsvermögen, ist die Eigenschaft der Gase, bei jedem Grad der Dichtigkeit und bei jeder Temperatur und unter verschiedenem Druck dahin zu streben, ihr Volumen zu vergrössern, um den gegebenen Raum gleichmässig auszufüllen. Die Intensität des Expansionsvermögens giebt die Expansionskraft oder Spannkraft (s. unter Dampf und Tension).

Expansion, syn. Ausdehnung.

Exsiccator nennt man gewöhnlich die Art Trocknungsapparate, in welchen die Entfernung der Feuchtigkeit oder des Lösungsmittels in einem geschlossenen Raume ohne Hülfe von Wärme und meistens im lufterfüllten Raume bewirkt wird, hauptsächlich unter Hülfe von hygroskopischen Körpern, Schwefelsäure, Chlorcalcium und dergl. (s. solche Apparate unter Austrocknen Bd. I, S. 558).

Extinction, Exstinguiren oder Tödten des Quecksilbers nennt man das Vertheilen des Quecksilbers durch Zwischenlegung fremder Substanzen zu einem grauen Pulver z. B. durch Reiben mit Schwefel, Fett u. s. w. (s. unter Quecksilber Bd. VI, S. 747).

Extract, *Extractum*, nennt man die aus organischen Stoffen durch ein Lösungsmittel ausgezogenen, und dann durch Verdunstung des Lösungsmittels in eine zähe klebrige Masse (Extractconsistenz) gebrachten Stoffe. Bei unorganischen Körpern spricht man niemals von Extracten. Von der Gleichartigkeit der Bereitung und der äusseren Beschaffenheit besitzen diese Präparate den gemeinschaftlichen Namen Extract, wie sehr auch ihre innere Zusammensetzung und ihre Wirksamkeit verschieden sein mag. Wesentlich wird das Wort nur in der Pharmacie gebraucht.

Das Lösungsmittel bei jedem einzelnen Pflanzenstoffe richtet sich nach der Natur des wirksamen Stoffes, den man ausziehen will. In den meisten Fällen ist das Ausziehungsmittel Wasser; sind die wirksamen Bestandtheile harziger Beschaffenheit, so wählt man Weingeist, stark oder mit Wasser verdünnt; sind sie öliger Beschaffenheit, so zieht man in einigen Fällen mit Aether aus, und darauf beziehen sich die Ausdrücke wässerige Extracte, *Extracta aquosa*; weingeistige Extracte, *Extracta spirituosa*; ätherische Extracte, *Extracta aetherea*. Die Eintheilung der Extracte nach ihrer Wirksamkeit wie *Extracta amara*, *adstringentia*, *narcotica* etc. gehört mehr in die *Materia medica*.

Die Bereitung der Extracte fällt wesentlich dem Apotheker anheim. Die Vorschriften dazu sind in den Pharmakopöen enthalten. Sie müssen strenge befolgt werden, da ein verschiedenes Verfahren auch eine verschiedene Beschaffenheit des Products bedingt; die Vorschrift der Pharmakopoe soll bezwecken, das Extract in der besten Beschaffenheit und im ganzen Lande von gleichmässiger Beschaffenheit zu liefern. Die Vorschriften der Pharmakopöen sollen den praktischen Ausdruck aller zuverlässigen Erfahrungen enthalten. Wir betrachten hier weniger den Wortlaut der Pharmakopöen, als die innere Natur der Sache selbst.

Alle in den Pharmakopöen vorkommenden Extracte werden aus Pflanzenstoffen hergestellt; nur ein einziges aus dem Thierreich stam-

mendes Extract, das Fleischextract, *Extractum carnis*, ist in den letzten Jahren in den Heilapparat, aber noch nicht in die Pharmakopöen aufgenommen worden. Der Zweck der Extractbereitung ist, in allen Fällen die wirksamen Bestandtheile möglichst allein oder doch wenigstens concentrirt darzustellen. Es wird dadurch bei wässerigen Extracten die Pflanzenfaser oder die Zellensubstanz ausgeschieden, bei den weingeistigen Extracten ausserdem noch die stärkmehlartigen und gummigen Stoffe, und bei den ätherischen auch noch die in Aether unlöslichen harzigen Stoffe. Die medicinische Anwendung muss zuletzt bestimmen, welche Ausziehungsart beizubehalten sei. Von vorn herein wählt man nach der Kenntniss der Substanz diejenige, welche dem vorliegenden Stoffe zu entsprechen scheint.

Die Extractbereitung besteht wesentlich aus zwei Operationen: 1) der Ausziehung der zu extrahirenden Substanz, und 2) der Eindampfung der Lösung.

Wenn die Natur des Lösungsmittels feststeht, so greifen diejenigen Betrachtungen Platz, welche zur Herstellung eines möglichst guten Extractes führen können. In zweiter Linie kann erst die Wohlfeilheit in Betracht gezogen werden, da diese Stoffe von allen Menschen gebraucht werden können. Es ist eine allgemein bekannte Erfahrung, dass alle in Wasser gelösten organischen Stoffe sich entmischen und in ihrer Zusammensetzung verändern; es ist ferner eine durch Versuche festgestellte Erfahrung, dass dieselben organischen Stoffe in höherer Temperatur sich noch rascher verändern und sogar durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft oxydirt und zum Theil unlöslich werden (s. Extractabsatz). Um beide Uebelstände möglichst zu vermindern, muss man bei der Bereitung der Extracte die beiden Sätze festhalten:

1. Die Menge des Ausziehungsmittels möglichst klein zu nehmen;
2. die Zeit der Verdampfung abzukürzen, und die Temperatur der Verdampfung so niedrig zu nehmen, als es bei der entgegenstehenden Bedingung der kurzen Abdampfungszeit noch möglich ist.

In einzelnen Fällen kommen noch besondere Rücksichten hinzu, dass man z. B. stark riechende Stoffe nicht durch Kochen ihrer flüchtigen Bestandtheile beraube, dass man bei Weingeist und Aether das Auflösungsmittel wieder gewinne. An der passenden Stelle wird darauf Rücksicht genommen.

1. Wässerige Extracte.

In diese Classe fallen eine grosse Menge Extracte, die sich durch einen bitteren Geschmack, wenig Geruch und vollkommene Löslichkeit in Wasser auszeichnen. Als Repräsentanten können *E. Centaurii minoris*, *Millefolii*, *Taraxaci* und ähnliche gelten.

Zur Ausziehung hat man früher ausschliesslich das Kochen angewendet, es ist jedoch durch Erfahrung gelehrt worden, das der blosse Aufguss von siedend heissem Wasser nicht nur dieselbe Menge Extract, sondern sogar mehr und besseres Extract liefert. Man ist bis auf wenige Fälle (*E. Quassiae*, *E. Guajaci*) von dem Auskochen ganz abgekommen. Zum Kochen bedarf man auch einer grösseren Menge Flüssigkeit, damit kein Anbrennen stattfinde.

Die Pflanzensubstanz muss vorher zerkleinert werden. Dies geschieht entweder im grossen Mörser und mittelst Durchschlagen durch ein Speciessieb oder auf einer guten Schrotmühle. Der Aufguss geschieht

am zweckmässigsten wegen der geringen Wärmeleitung nach aussen in einem hölzernen Gefässe, dem Fasse der Extractpresse selbst. Die Menge des aufzugiessenden heissen Wassers lässt sich nicht allgemein bestimmen. In jedem einzelnen Falle nimmt man die Wassermenge so gross, dass die Substanz nur eingeteigt ist, aber nicht vollständig schwimmt. Verschwindet das Wasser durch Einsaugung, so fügt man noch eine entsprechende Menge hinzu. Je grösser das Fass ist, desto länger hält es Wärme zurück und desto sicherer ist der Auszug. Bei kleinen gläsernen oder metallenen Gefässen würde die Abkühlung zu schnell eintreten. Man stellt diese deshalb in die Nähe des Dampfapparates, dass sie längere Zeit warm bleiben.

Bei einem mässig grossen Fasse war die Wärme im Inneren des Fasses bei *Extractum Marrubii* nach 24 Stunden noch so gross, dass man die Hand nicht eintauchen konnte. Um die Erschöpfung der Substanz rasch zu fördern, ist es nothwendig, die erste sehr starke Lösung möglichst vollständig zu entfernen. Dies geschieht am besten durch Auspressen. Ohne dass man die Substanz weiter zu behandeln hat, führt man dies in der Extractpresse aus (s. Presse), indem man über das Ausziehungsfass den Querklotz aufkeilt, in welchem die drückende Schraube sich befindet. Nach möglichst vollständigem Auspressen zertheilt man den zurückgebliebenen Kuchen mit den Händen und giebt das heisse Wasser des zweiten Aufgusses hinzu. Die Menge desselben beträgt viel weniger als das erstemal, theils weil durch Entfernung der gelösten Stoffe die Menge der Substanz an sich schon weniger geworden ist, theils auch weil nun schon mehr reine Faser übrig ist, welche die Flüssigkeit nicht mehr durch gelöste Stoffe so sehr verdicken kann. In vielen Fällen genügen zwei Aufgüsse; bei holzigen Wurzeln drei. Durch den dritten Aufguss wird die Extractmenge etwas vermehrt, aber nicht verbessert und in ökonomischer Beziehung vermehrt man durch den dritten Auszug häufig die Extractmenge nicht um so viel, als dem vermehrten Brennmaterialaufwand zum Eindampfen entspricht; aber die Beschaffenheit des Extractes verliert unter allen Umständen durch verlängerte Eindampfung.

Der Auszug muss nun geklärt werden. Man lässt ihn einmal durch einen Spitzbeutel von Filz oder ein messingenes Drahtsieb durchlaufen, um grössere und schwimmende Körper auszuscheiden. Nur die Pflanzenfaser schwimmt noch; alle anderen Stoffe senken sich in der ruhigen Flüssigkeit zu Boden. Bei grösseren Mengen von Flüssigkeit giebt es kein anderes praktisches Mittel als das Absetzenlassen in steinernen Gefässen. Man stellt diese Gefässe bedeckt an einen kühlen Ort und lässt sie 24 Stunden ruhig stehen. Hat man eigene Decantirtöpfe mit drei seitlichen Oeffnungen, die mit Korken verschlossen sind, so lässt man hier auslaufen, indem man zuerst den obersten Stopfen entfernt und eine reine Schüssel unterhält; damit sich in dieser Oeffnung selbst kein Schlamm absetze, muss der Kork bis an den Hohlraum des Gefässes reichen. Ehe man den zweiten Stopfen entfernt, hält man eine andere Schüssel unter, um die zuerst gewonnene klare Flüssigkeit nicht durch den zweiten Abzug zu trüben. Bei gutem Absetzen gewinnt man auch diese Schicht ganz klar. Man vereinigt nun 1 und 2 in einem steinernen Gefässe und lässt noch eine Stunde absetzen, ehe man mit dem Eindampfen beginnt. Der dritte Abzug geschieht aus der dritten Oeffnung zuletzt durch Neigen des Gefässes, bis man trüb laufen sieht. Nach etwa einer Stunde beginnt man mit der Ein-

dampfung, und von nun an geht diese mit der Ausziehung und Abklärung gemeinschaftlich fort.

Den Absatz des ersten Auszuges verdünnt man mit dem zweiten Auszug, nachdem er durch einen Seiher gegangen ist, und lässt nun abklären, während der klare Theil des ersten Auszuges bereits im Eindampfen begriffen ist.

Die Absätze aus den steinernen Gefässen bringt man zuletzt in hohe gläserne Gefässe und lässt wieder absetzen. Aus diesen kann man mit einem gläsernen Heber viel vollständiger abziehen, da man die Grenze des Schlammes und der klaren Flüssigkeit von aussen erkennen kann. Den letzten Absatz bringt man auf ein grosses Sternfilter (gefaltetes Filter) aus gutem Filtrirpapier und lässt ablaufen.

Bei kleineren Mengen von Extracten kann man auch wohl die Auszüge filtriren und dann eindampfen. Je nach der Natur des Absatzes kann dies aber eine sehr langweilige Operation werden.

Viele Körper, wie Rhabarber, Sennesblätter und ähnliche werden nur mit lauwarmem Wasser übergossen, damit harzige Stoffe nicht auch gelöst werden; andere müssen mit ganz kaltem Wasser ausgezogen werden, wie Enzianwurzel, die in lauwarmem Wasser Pectinsäure abgiebt, welche nachher durch Erstarren das Extract unklärbar macht. Auch hören hierher die Extracte, die man *frigide parata* nennt, von Chinarinde, Baldrianwurzel und endlich auch die Extracte der Gummiharze, Aloe, Myrrhe. Die Manipulation der Abklärung geschieht bei allen nach ähnlichen Methoden, wie oben beschrieben wurden.

Eindampfung. Nach langen Irrfahrten in diesem Theile der Arbeit vom vollen Kochen bis zum Eindampfen im Vacuum hat sich praktisch festgestellt, dass es nur eine zweckmässige Eindampfungsmethode giebt, und das ist die im Dampfbade unter beständigem Rühren. Das Kochen verflüchtigt alle flüchtigen Stoffe, verändert leicht die Natur der Substanz und kann in keinem Falle bis zur Extractionconsistenz geführt werden, wegen des unvermeidlichen Anbrennens.

Das Eindampfen im luftleeren Raume ist ein reiner Humbug, der hier und da aufgetaucht ist. Es ist praktisch gar nicht einzuführen. Die Apparate sind sehr theuer und schwer zu handhaben. Je nachdem das Vacuum in den Apparaten ein anderes ist, wird auch das Extract an Eigenschaften verschieden. Es werden also alle Extracte von der Güte des Apparates und von der Geschicklichkeit des Arbeitenden abhängen, Während der Eindampfung kann man das Extract nicht beobachten. also auch seine Consistenz und Gare nicht beurtheilen. Da nicht gerührt werden kann, so verdunsten sich einzelne Theile des Extractes in den oberen Theilen der Schale und werden fast trocken, sind nachher schwer zu entfernen und schwer löslich. Das Eindampfen kann nur durch Kochen, also durch Dampfbildung im Inneren stattfinden, wodurch die flüchtigen Theile weggekocht werden. Aus allen diesen Gründen wäre es an der Zeit, dass der schon so oft vorgebrachte Vorschlag endlich einmal ruhen gelassen werde.

Ebenso unausführbar ist ein anderer Vorschlag, der selbst von Berzelius befürwortet wurde, die Eindampfung bei einer niederen 40° C. nicht übersteigenden Temperatur vorzunehmen. Es giebt durchaus kein praktisches Verfahren, eine constante Temperatur von 40° C. zu erzeugen. Man müsste also, um diese Wärme nicht zu verlieren, beständig mit dem Thermometer prüfen oder besser, mit dem Thermo-

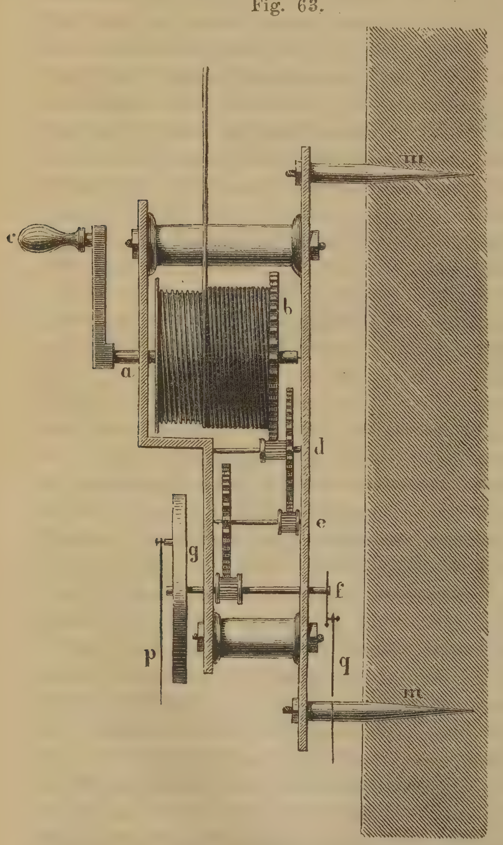
meter umrühren, und die Wärmequelle entsprechend reguliren. Erwägt man, dass das Beobachten des Thermometers nur einem Menschen anvertraut werden kann, und dass die Verdampfungszeit bei 40° C. ungleich länger dauert als bei etwa 90° C., so sieht man leicht ein, dass man gar nicht den Raum und die Menschenhände herbeischaffen könnte, um ein etwas grosses Extract darzustellen. Hält man die Flüssigkeit constant auf 90° C., so sind 7,7 Cubikfuss Luft hinreichend um 1 Pfd. Wasserdampf wegzuführen; ist aber die Temperatur der Flüssigkeit constant 40° C., so gehören 247 Cubikfuss Luft dazu, um dieselbe Wirkung hervorzubringen. Die Zeit der Verdampfung muss dadurch in einem solchen Maasse wachsen, dass die Flüssigkeiten durch die Dauer der Erwärmung mehr leiden, als sie durch die niedrige Temperatur geschont werden. Die preussische Pharmakopoe (6. Aufl.) hatte den Fehler begangen, eine solche gar nicht herstellbare Mitteltemperatur von 50° bis 60° C. fur die narcotischen Extracte, und eine etwas höhere von 65° bis 75° C. für die anderen Extracte vorzuschreiben. Nachdem man alle Mühe vergebens angewendet hatte, passende Apparate zu diesem Zwecke zu construiren, die aber immer nicht im Stande waren, sich selbst zu reguliren, musste man vor der Unmöglichkeit zurücktreten und dem vollen Dampfbade seine Rechte wieder geben. Ohne dass die Pharmakopoe verändert oder zurückgenommen worden wäre, bereitet man jetzt alle Extracte auf dem einzig zulässigen Wege des vollen Dampfbades.

Bei einer constanten Temperatur der Flüssigkeit von 50° C. müssen 129 Cubikfuss Luft über den Apparat passiren, um 1 Pfd. Wasser mitzunehmen, und bei 60° C. immer noch 72 Cubikfuss, während bei 90° C. kaum 8 Cubikfuss genügen. Die Beschleunigung der Verdampfung ist wichtiger als die Erniedrigung der Temperatur, wenn damit eine Verzögerung herbeigeführt wird.

Die einzige praktisch ausführbare und alle mögliche Sicherheit gewährende Art der Eindampfung ist die im Wasserdampfbade unter beständigem Rühren. Man kann voraussetzen, dass alle Apotheker in Deutschland einen Dampfapparat besitzen. Dadurch werden die Bedingungen der Eindampfung möglichst gleichartig. Dabei ist nur ein Umstand nicht zu übersehen, dass die Flüssigkeit ununterbrochen bewegt und gerührt werde, damit die am Boden erhitzten Theile schnell nach oben gebracht werden und dort zum Verdunsten kommen, während die durch Verdunstung abgekühlten wieder an den Boden gelangen und neue Wärme empfangen. Zugleich wird durch die Bewegung des Spatels ein Luftwechsel bewirkt, welcher die mit Dämpfen gesättigte Luft wegführt und neue hinzutreten lässt. Die Verdampfung geht dadurch sehr rasch vor sich, am Rande können sich keine verhärteten Theile ansetzen, auf der Oberfläche entstehen keine Häute, welche dem Verdampfen hinderlich sind, und die Beurtheilung der Consistenz ist in dem bewegten Extracte weit sicherer als in einem ruhenden. Findet kein Rühren statt, so geht die Verdampfung sehr langsam, es entstehen Häute auf der Oberfläche, durch die lange Einwirkung der Wärme verändern die Extracte ihren Geschmack und ihre Löslichkeit, die süssen werden bitter, die hellen braunschwarz, alle ohne Ausnahme verlieren an ihrer Schönheit und Wirksamkeit. Aus diesem Grunde ist auf das ununterbrochene Rühren ein grosses Gewicht gelegt, und man hat es sehr passend den Händen des Menschen abgenommen und

einer Maschine anvertraut. Die zum Rühren nöthige Kraft ist sehr klein, und deshalb ist es unzweckmässig, einen Menschen damit zu befassen, weil man nun von dem Rest seiner Kraft keinen Gebrauch machen kann. Die Maschine arbeitet gleichmässiger, unverdrossener und läuft nicht in einem unbewachten Augenblicke davon. Der mechanische Rührer ist in Fig. 63 abgebildet. Auf der Welle *a* sitzt fest an der eisernen Kurbel linker Hand ein massiver Cylinder aus starkem Holze, auf dem ein Schraubengewinde eingedreht ist, um ein regelmässiges Auf- und Abwickeln der Seite zu sichern; er hat 23 bis 24 Umläufe. Die Saite hat $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Linie (2 bis 3 mm) Dicke und ist bei gutem Stoffe stark genug, um an einem einfachen Flaschenzuge 35 bis 40 Pfd. zu tragen. An der hölzernen Walze ist ein gezahntes Rad *b* befestigt, welches in der Zeichnung und Wirklichkeit von aussen nicht sichtbar ist. An dem sichtbaren gezahnten Rade *b* ist ein Sperrkegel im Inneren befestigt, welcher durch eine Feder in die Zähne des eben erwähnten nicht sichtbaren Rades eingreift. Man nennt diese Einrichtung ein Gesperr. Sie bezweckt, dass man die Saite auf die Walze durch Drehen der Kurbel *c* aufwickeln könne, ohne das übrige Räderwerk des Apparates mit zu bewegen. Das gezahnte Rad *b* greift, wie bei einer Uhr, in den Trieb der folgenden Welle *d*, und deren Rad in den Trieb der Welle *e*, und endlich deren Rad in den Trieb der letzten Welle *f*. Die Bewegung jeder folgenden Welle ist also geschwinder, je weiter sie von dem bewegenden Gewichte der Walze entfernt ist. Auf der letzten Welle *f* sind zwei excentrische Punkte angebracht, die sich im Kreise drehen, und indem die Rührlatten darauf gelegt werden, erzeugt der Umlauf der Welle *f* zwei hin- und hergehende Bewegungen der senkrecht über der Abdampfschale hängenden Spatel. Man kann also zugleich in zwei Schalen rühren lassen, meistens geschieht es nur in einer. Ueber die übrigen Anordnungen zu diesem Apparate sehe man das betreffende Werk, worin der Rührer zuerst empfohlen und beschrieben worden ist [1]).

Fig. 63.



[1]) Mohr's pharmaceutische Technik 2. Aufl. S. 99.

Mit Hülfe des Rührers werden die grössten Extractflüssigkeiten in sehr mässiger Zeit und mit dem kleinsten Verbrauch von Brennmaterial eingeengt und zu vortrefflichen Extracten verarbeitet. Man kann sagen, dass eine Erfahrung von 20 Jahren diesem Apparate zur Seite steht.

Aber trotz des Rührers könnte man noch ein sehr ungünstiges Resultat erhalten, wenn man seine Arbeiten nicht nach einem gemeinschaftlichen Principe einrichtete. Da die Extractflüssigkeiten in langer Einwirkung der Wärme sich verändern und verderben, so würden bei sehr grossen Mengen von Extracten schlechtere Arzneikörper erhalten werden, als wenn man kleinere darstellte, die in kürzerer Zeit vollendet wären. Man muss es deshalb immer im Auge halten, dass man für die einzelnen Mengen einer Extractflüssigkeit die Zeit der Eindampfung niemals über eine gewisse Dauer ausdehne. Man soll also nicht alle Flüssigkeiten zuletzt in einer Schale vereinigen, weil dann die zuerst hineingekommenen jedenfalls viel mehr gelitten haben, als die vom letzten Tage. Man dampfe also grössere Mengen Flüssigkeiten erst zur Honigconsistenz ein, giesse sie in ein anderes Gefäss, worin sie erkalten, und beginne sogleich die Eindampfung mit neuen Mengen Flüssigkeiten, die noch nicht erwärmt waren. Auch diese und alle anderen bringe man getrennt zur Honigconststenz. Es ist nun kein Theil länger als der andere auf dem Dampfbade gewesen. Die letzte Portion mache man sogleich fertig und fülle sie in die Standgefässe aus, dann eine neue Menge der schon eingedickten Flüssigkeit, so dass man die ganze Menge des Extracts in einzelnen Portionen von 3 bis 4 Pfd. vollendet. Alle Eindampfungen wässeriger Extractflüssigkeiten geschehen nach demselben Principe.

Die kalt bereiteten Extracte, *Extracta frigide parata*, sind nur eine Art der wässerigen Extracte, bei denen der Auszug mit kaltem Wasser gemacht werden soll, was freilich nicht in dem Namen enthalten ist. Sie sind etwas anderes, aber darum noch nicht etwas besseres als die anders bereiteten Extracte. Das kalte wässerige Baldrianextract ist entschieden schwächer und wirkungsloser, als das mit verdünntem Weingeist bereitete. Die Extracte von Aloe, Myrrhe und Opium sollen auch mit kaltem Wasser bereitet werden, haben aber obigen Namen niemals erhalten. Bei diesen liegt der Grund der kalten Ausziehung in ganz bestimmten Verhältnissen.

Trockene Extracte, *Extracta sicca*, sind nur eine andere Form der Extracte, welche durch vollständiges Eintrocknen erzeugt wird. Die trockene Form wird nur gewählt, wenn sie eine Nothwendigkeit ist, d. h. wenn sich die Extracte im feuchten Zustande durchaus nicht ohne Schimmelbildung aufbewahren lassen, wie *Extr. Chinae*, *Columbo*, *Rhei*, *Opii*, *Myrrhae* und ähnliche. Beim Opiumextract ist noch die Nebenabsicht vorhanden, kleine Mengen von einigen Granen leicht dispensiren zu können, was bei der Extractconsistenz mühsam ist. Das Austrocknen geschieht erst im Wasserbade, bis sich das Extract mit den Händen anfassen und platt drücken lässt. Es wird alsdann zu dünnen Streifen ausgequetscht und auf einem Porcellanteller mit trockenem Chlorcalcium unter eine Glocke oder in einen bedeckten eisernen Grapen gesetzt, bis es so spröde ist, dass es sich pulvern lässt. Nach dem Pulvern muss man diese Extracte sehr gegen Feuchtigkeit schützen, da sie durch Anziehen selbst geringer Mengen so fest werden, dass man sie nicht ohne Gefahr für das Gefäss herausnehmen

kann. Es ist zweckmässig, sie mit einem Korkstopfen zu verschliessen, in welchem ein Chlorcalciumrohr eingesetzt ist. Die hineintretende Luft ist dann wenigstens trocken, während man das Ein- und Austreten von Luft durch den besten Verschluss nicht ganz verhindern kann.

Von den narcotischen Extracten wird auch eine trockene Form von gleicher medicinischer Stärke vorräthig gehalten. Das verdunstete Wasser wird dann durch einen gleichgültigen trockenen Pflanzenstoff, gewöhnlich durch Süssholzpulver, ersetzt. Nach dem Austrocknen muss das Gewicht des ursprünglichen Extractes durch diesen Körper ergänzt werden. Das Austrocknen selbst geschieht am besten im Exsiccator. Der Zweck dieser Form ist kein anderer, als diese Extracte auch in Pulvern verordnen zu können. Nur wässerige Extracte lassen sich in trockener Form herstellen, die weingeistigen und ätherischen gar nicht, oder nicht ohne Verlust ihres Werthes.

2. Wässerig-weingeistige Extracte.

Extracta aquoso-spirituosa. In diese Classe gehören eine Anzahl aromatisch-öliger Pflanzenstoffe, deren Hauptwirksamkeit in diesen Bestandtheilen besteht, die aber doch nicht ihres ganzen Gehaltes an in Wasser löslichen Stoffen beraubt werden dürfen, weil die Extracte sich sonst nicht mehr in Wasser vertheilen und anderen Arzneiformen, z. B. Mixturen, beimischen lassen. Hierin gehört das Extract der Angelica, der Pomeranzenschalen, der Senega, des Baldrian, der Arnica, des Calmus, der Caryophyllata und ähnlicher. Das für jeden dieser Körper anzuwendende Verhältniss von Weingeist und Wasser muss in den Pharmakopöen festgestellt werden. Je mehr Weingeist man anwendet, desto kräftiger wird zwar das Extract, aber auch desto widerspänstiger beim Vertheilen in Wasser. Für Pillenform hätte dies nichts zu sagen, aber man will auch nicht zwei Extractformen desselben Körpers haben. Die gewöhnliche Art des Ausziehens für diese Körper besteht darin, dass sie zuerst mit rectificirtem Weingeist (specif. Gewicht 0,897 bis 0,900), dann mit einem Gemenge von gleichen Theilen rectificirten Weingeistes und Wassers ausgezogen werden. Der Weingeist wird immer durch Destillation wieder gewonnen. Der klare Auszug wird in die Destillirblase gebracht und im Dampfbade der Weingeist übergezogen. Der Rest der Flüssigkeit wird in einer Zinn- oder Porcellanschale unter Umrühren zur Extractconsistenz verarbeitet. Hierbei ist das Rühren durch die Maschine im letzten Augenblicke nicht genügend, weil in diesen Extracten zwei verschiedenartige Körper gemengt sind. Die Vermengung muss deshalb durch kräftiges Rühren mit der Hand bewirkt werden, wodurch die nachherige Vertheilung in Mixturen allein möglich ist.

Alle diese Extracte sind in Wasser nicht vollkommen löslich, sondern sie bilden eine trübe Flüssigkeit. Darin ist der in Wasser unlösliche Theil nur aufgeschwemmt und kann durch Umrütteln wieder in eine gleichartige Flüssigkeit gebracht werden.

Eine besondere Abtheilung der mit Weingeist und Wasser bereiteten Extracte bilden die sogenannten

Narcotischen Extracte, *Extracta narcotica*, welche aus den ausgepressten Säften narcotischer Pflanzen, des Bilsenkrauts, der Belladonna, des Schierlings und ähnlicher bereitet werden, bei ihnen wird der Weingeist nicht angewendet um besondere Stoffe zu lösen, sondern im Gegentheil sie auszuscheiden.

Ursprünglich wurden diese Extracte gar nicht mit Weingeist bereitet, sondern der kalt ausgepresste Saft wurde, nachdem er einmal durchgeseihet worden, auf dem Dampfbade ohne Weiteres zur Trockne gebracht. Es blieb dann diesem Extracte die ganze Menge des Pflanzeneiweisses beigemischt, welches in dem frischen Safte einer jeden Pflanze enthalten ist. Dadurch wurden diese Extracte nicht mehr in Wasser ganz löslich, und auch bei der Aufbewahrung der Entmischung unterworfen. Später ordnete man an, dass die ausgepressten Kuchen mit höchst rectificirtem Weingeist ausgezogen und dass der gepresste Saft durch Kochen von seinem Eiweissgehalte befreit, wo dann beide Flüssigkeiten vereinigt zu Extracten verarbeitet werden sollen. Hierdurch wurde zwar das Pflanzeneiweiss entfernt, allein es kam ein neuer unwirksamer Stoff mit dem Chlorophyll hinzu, der noch neben seiner absoluten Wirkungslosigkeit den Nachtheil hatte, dass er die Lösung des Extractes erschwerte, und dass er seine Austrocknung, behufs trockener Arzneiformen, ganz unmöglich machte. Eine geläuterte Praxis lehrte beide Uebelstände beseitigen.

Die ausgepressten Pflanzensäfte werden durch Kochen vom Eiweiss befreit und nach der Klärung sogleich zur Syrupdicke eingedampft. Dieser Syrup wird mit Weingeist in einem vorgeschriebenen Verhältnisse vermischt, umgerüttelt und eine Zeit lang stehen gelassen, dann auf bedeckten Filtern die Flüssigkeit klar durchfiltrirt. Durch den Weingeist werden eine grosse Menge schleimiger gummiger Stoffe ausgeschieden und von dem Extracte entfernt, dagegen die wirksamen Bestandtheile alle beibehalten und in ein kleineres Volumen gebracht. Diese Extracte sind vollkommen in Wasser löslich sehr haltbar und ungemein sicher wirkend. Die Bereitung nähert sich etwas der Reindarstellung der Alkaloide, wo der Gehalt an eigentlich wirksamem Stoffe mit der Entfernung der wirkungslosen zunehmen muss. Die Extracte von Pflanzen aus verschiedenen Standorten müssen dadurch weit ähnlicher unter einander werden, als wenn die wirkungslosen gummigen Stoffe dabei blieben.

3. Weingeistige Extracte.

Extracta spirituosa giebt es eigentlich jetzt gar nicht mehr. Was man mit reinem Weingeist auszieht, ist nachher nicht mehr in reinem Wasser löslich, und dadurch die Extractform verloren gegangen. Eine weingeistige Tinctur ist eigentlich ein flüssiges Extract; ihre Betrachtung kann aber nicht hierhin fallen. Es ist nicht die Kostspieligkeit des Lösungsmittels, welche diese Form der Extracte unpraktisch macht, sondern die Unzweckmässigkeit desselben. Man hatte den Namen Extract beibehalten, aber die Wesenheit aufgegeben.

4. Aetherische Extracte.

Extracta aetherea. Sowie der Weingeist ein eigenthümliches Lösungsmittel für feste Harze ist, so ist es der Aether für Halbharze und Oele. Die mit Aether dargestellten Extracte enthalten nur wenige ganz besondere Stoffe des rohen Arzneikörpers. Diese Extracte sind in Wasser unlöslich, und man verzichtet darauf, sie in flüssigen Arzneiformen zu verordnen. Sie haben mit der grossen Menge der Extracte nur die Bereitung und das Ansehen gemein. Es werden nur wenige Stoffe dieser Bereitung unterworfen, die Cubeben, der Zittwersamen, die Farrnkrautwurzel; alle lassen sich sogar äusserlich sehr gut unterschei-

den. Bei der Bereitung ist zu bemerken, dass man einen sehr reinen Aether anwende, der insbesondere keine Reste von Amylverbindungen aus fuselölhaltigem Weingeist enthalte. Es ist viel leichter, einen reinen Weingeist als einen reinen Aether zu beschaffen. Der Verdampfungsrest des Aethers hat meistens einen starken fremden Geruch. Dieser Geruch bleibt auch im Extract, und man wird die Güte des Aethers am besten durch eine kleine Verdampfungsprobe ermitteln.

Bei der Herstellung des Auszuges durch einen so flüchtigen theuren und feuersgefährlichen Körper wie Aether hat man besondere Maassnahmen einzuschlagen. Das Auspressen in Säcken mit offenen Pressen ist ganz unzulässig. Man würde die Hälfte des Aethers bei dieser Manipulation verlieren, und das Extract würde sich durch Verdunstung zum Theil auf dem Sacke niederschlagen. Wollte man die Erschöpfung der Substanz durch immer neue Mengen Aether bewirken wollen, so würde man eine unverhältnissmässig grosse Menge desselben gebrauchen.

Es sind hier besonders die sogenannten Verdrängungsapparate, und hauptsächlich zwei verschiedene Arten des Ausziehens mit Aether in Anwendung gekommen. Bei kleinen Mengen von Substanz bringt man dieselbe in einen sogenannten Vorstoss, Fig. 64, auf einen Pausch von Baumwolle befeuchtet mit Aether und lässt diesen in ein dicht untergesetztes Gefäss langsam abfliessen. Diese Operation wiederholt man einigemal; zuletzt drückt man die Substanz mit einem cylindrischen Körper zusammen und lässt den ausgepressten Aether ebenfalls abrinnen. Aus dem untergesetzten Gefässe lässt man durch Einsenken in warmes Wasser den Aether abdestilliren und gewinnt einen grossen Theil in einem Destillationsapparat wieder. Der Rest der Flüssigkeit wird in einer kleinen Schale auf dem Wasserdampf zur Extractform gebracht. Es ist hier zu bemerken, dass die Consistenz des Extractes mit fortgesetztem Eindampfen nicht zunimmt, weil die ausgezogenen öligen Stoffe in der Wärme zwar schmelzen aber nicht trocknen können. Die richtige Consistenz tritt deshalb auch erst nach dem Erkalten ein. In allen Fällen ist die Form weniger starr, als bei den andern Extracten, mehr schmierend, fast etwas flüssig.

Fig. 64.

Um grössere Mengen Substanz (1 bis 2 Pfund) mit möglichst kleinen Mengen Aether vollkommen zu erschöpfen, bedient man sich einer Vorrichtung, welche eine ununterbrochene Destillation des einmal durchgelaufenen Aethers gestattet. Ein solcher Apparat ist in Fig. 65, 66, 67 abgebildet. Fig. 65 stellt ihn in äusserer Ansicht, Fig. 66 in einem Durchschnitt von vorn nach hinten, Fig. 67 in einem Durchschnitt in der Ebene des Papiers bei Fig. 65 dar. Der ganze Aufsatz ist aus Weissblech gearbeitet, die untergestellte zweihalsige Flasche ist von Glas.

Die Substanz befindet sich in dem Raume *R*, Fig. 66. Der hohlcylindrische Raum *b* und der innere Raum des Gefässes *c* sind mit kaltem Wasser gefüllt, welches während der Destillation erneuert werden kann und durch *f* und *g* erwärmt abfliesst. Beim Beginne der Operation giesst man so viel Aether auf die Substanz, dass der in die Flasche abfliessende Theil etwa einen Zoll hoch steht. Man stellt nun den Apparat mit dem unteren Theile der Flasche in die mit Wasser gefüllte Abdampfschale des Apparates. Der Aether beginnt bald zu

kochen, steigt durch die Röhre *d* in den Hohlraum *R* (s. Fig. 67), verdichtet sich dort an den kalten Wänden und rinnt auf die Substanz

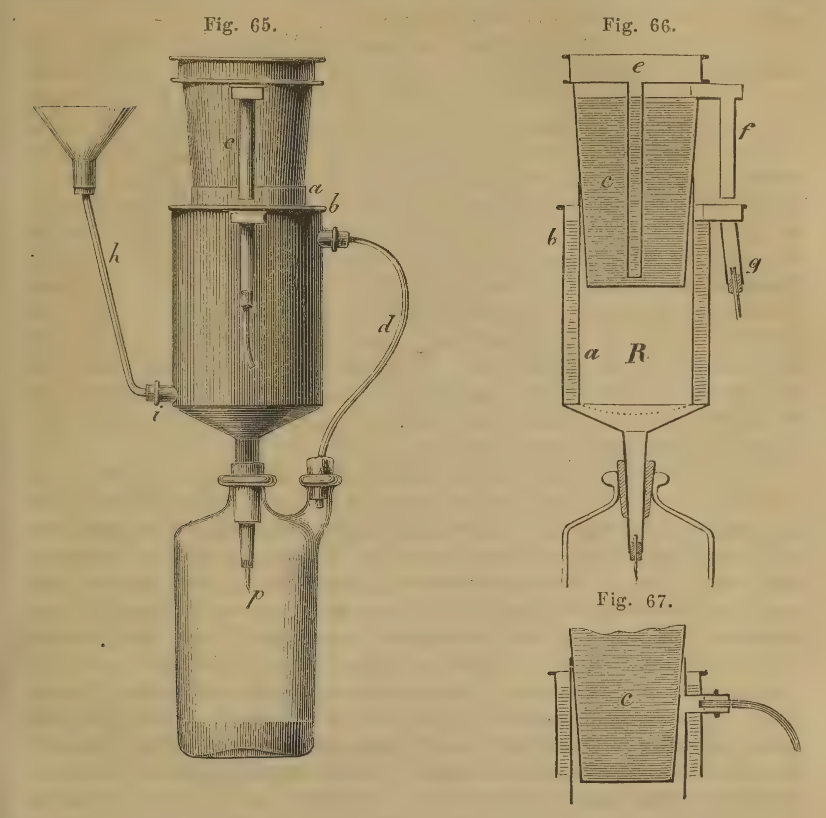


Fig. 65. Fig. 66. Fig. 67.

herab, welche nun sowohl von dem ganz frischen als noch etwas warmen Aether auf das vollständigste ausgezogen wird. An der Farblosigkeit der in die Flasche herabrinnenden Aethertropfen erkennt man leicht die vollständige Erschöpfung der Substanz. Aus der ganz klaren Lösung wird, wie oben, durch Abdestillation des Aethers und Eindampfung das Extract fertig gemacht.

Von dem in den Substanzen noch steckenden Aether kann man einen sehr grossen Theil durch Destillation gewinnen, wenn man dies obere Gefäss *c* ganz ausleert und den hohlcylindrischen Raum *b* mit kochendem Wasser füllt, nachdem man vorher an die Tülle bei *b* einen kleinen Kühlapparat angesetzt hat.

Die Handhabung dieses Apparates ist sehr leicht und einfach; er ist weniger zerbrechlich als die meisten andern zum selben Zweck erfundenen, da nur die untere Flasche von Glas daran ist. Statt einer zweihalsigen Flasche kann man auch eine weitere einhalsige wählen, wobei die beiden Röhren durch denselben gut schliessenden Kork gehen.

Die ätherischen Extracte sind sehr dem Verderben durch Oxydation unterworfen, dürfen also nicht auf lange Zeit in Vorrath gearbeitet werden. Bei ihrem wegen der Bereitung hohen Preise werden sie

seltener gebraucht, desto eher im verdorbenen Zustande angewendet, und verlieren dann ihren Credit vollständig. Man hat sie auch durch andere Arzneiformen zu ersetzen gesucht.

Die Extracte haben keine allgemeine gleiche Eigenschaften und Kennzeichen als ihre Consistenz und Farbe, sowie die Art ihrer Bereitung. Extractconsistenz nennt man diejenige Dichte, welche erlaubt Mengen bis zu 3 Drachmen auf einem Spatel herauszuheben und abzuwägen, ohne dass sie rasch ablaufen. Beim Ablaufen bildet das Extract flache Abrissränder aber keine Tropfen. Mellago oder Honigconsistenz heisst eine dünnere Form von Extractconsistenz. Die Bereitung ist wie bei den Extracten. Ueber die sogenannte „Constitution" der Extracte kann man garnichts sagen, als dass sie die löslichen Stoffe der ursprünglichen Pflanzenkörper enthalten. Die Natur dieser löslichen Stoffe in zwei ganz verschiedenen Pflanzen hat auch nichts Uebereinstimmendes, nichts Vergleichbares. In der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften liegt ja gerade ihre umfassende Anwendbarkeit. Von zwei ganz gleich bereiteten Extracten hat das eine die Eigenschaft den Leib zu öffnen, das andere ihn zu schliessen. Wo sollte man hier den Ausgangspunkt zu einer wissenschaftlichen Erörterung finden.

Die Versuche, einen vielen Extracten gemeinschaftlichen Stoff, einen „Extractivstoff" abzuscheiden, haben kein Resultat gegeben. Das Wort Extractivstoff ist ein hohler Klang geblieben, und damit kann man keinen Begriff beleuchten. Wenn in vielen Extracten derselbe Extractivstoff vorkommt, so sind viele Extracte überflüssig in der Officin, und wenn der Extractivstoff nicht die Hauptsache in einem Extract ist, so hat seine Untersuchung und Reindarstellung keinen Werth. Die meisten Stoffe, die man durch Analyse in Extracten nachgewiesen hat, wie Zucker, Gummi, Gerbsäure, Salpeter, phosphorsaure Erdsalze, Fumarsäure, liegen ganz ausserhalb des Wesens des Extractes und geben uns keine nähere Kenntniss von den wirksamen Bestandtheilen, die sich fast überall der Analyse entziehen. Dass aus alkáloidhaltigen Pflanzenstoffen Alkaloide in die Extracte übergehen und diese in gewissem Sinne wirksam machen, ist nicht zu verwundern; allein es sind immer noch viele andere Dinge dabei, denen wir nicht nachfolgen können und welche die Heilkraft mit bedingen, denn sonst wäre das Chinaextract überflüssig neben dem Chinin, das Opiumextract neben dem Morphium.

Die Literatur der Extracte ist zum grössten Theil schon in die Lehrbücher aufgenommen; ein anderer grosser Theil steckt in den pharmaceutischen Zeitschriften. Eine sehr gute Abhandlung ist in der *Pharmacopée raisonnée* von Henry und Guibourt Bd. I, S. 211 enthalten. Berzelius behandelt den Gegenstand mit der ihm eigenen Klarheit in seinem Lehrbuche, Aufl. von 1838, Bd. VII, S. 107. Die Vorarbeiten zu der *Pharmacopoea universalis* von Geiger und Mohr sind in den Annalen der Pharmacie von Liebig, Bd. XXXI, S. 295 veröffentlicht. Genaue Angaben über die Bereitung der einzelnen Extracte finden sich im Commentar zur preuss. Pharmakopoe von Mohr, 2. Aufl. Bd. I, von Seite 333 an. Die Verdrängungsmethode ist besonders fleissig von Soubeiran in seinem *Nouveau Traité de pharmacie*, 1837, T. I, p. 75 unter Lixiviation behandelt. Genaue Abbildungen und Beschreibung der nöthigen Apparate befinden sich in Mohr's pharmac. Technik 2. Aufl. S. 108 ff. Fernere Verhandlungen über die Verdrängungsmethoden sind nachzulesen in: *Journal de Pharm.* 1833

bis 1834. — *Journ. de chim. méd.* 1833 bis 1834. — *Journ. de pharm. du midi*, 1836 p. 281. — Annal. d. Pharm. Bd. VII, S. 318; Bd. XXXI, S. 295. — Buchn. Repert. Bd. XXI, S. 110. N. R. Bd. II, 49. — Arch. der Pharm. Bd. VII, S. 318; Bd. XIV, S. 188; Bd. XXI, S. 42; Bd. XXVII, S. 89; Bd. XXXV, S. 1. — Jahresb. d. pharm. Gesellsch. zu Petersburg 1836, S. 70. — Pharm. Centralbl. 1835, S. 247, 577 bis 593; 1837, S. 413.

Ueber das künstliche Wasserbad von Forke, welches die Temperatur von 50° bis 60° C. hervorbringen soll, siehe Arch. d. Pharm. Bd. XLVII, S. 295. Verbessernde, von Pharmakopöen wenig benutzte Vorschläge haben gemacht: Astfalk[1]), Hübschmann[2]), Geiseler[3]), Brandes[4]), Schmidt[5]), Klaucke[6]), Bentley und Forshaell[7]), Scheidemandel[8]), Cerutti[9]), Burin[10]), Müller[11]), Buchholz[12]), Meurer[13]), Scanlan[14]), Winckler[15]).

Die Wissenschaft und Praxis ist immer vom Verwickelten zum Einfachen übergegangen. Es finden sich deshalb in dieser Literatur eine Menge überwundener Standpunkte. Ueber die Romershausen'sche Luftpresse siehe Schweigger Neues Journal Bd. IV, S. 166 und Buchner's Repert. Bd. XIII, S. 378. Ueber die Real'sche Presse siehe Schweigger's Journ. Bd. XVI, S. 339 und Trommsdorff's Journ. Bd. XXV, S. 47. *Mr.*

Extractabsatz, *Apothema*. Beim fortgesetzten Abdampfen klarer Extractlösungen bekommt die Flüssigkeit eine braune Haut, sie wird durch ein braunes Pulver trübe, und zuletzt, wenn sie die Consistenz von Extract erlangt hat, wird dieses klar und durchscheinend. Diese letzte Erscheinung rührt daher, dass das eingedickte Extract nach und nach dieselbe lichtbrechende Kraft, wie der Absatz selbst, erlangt hat. Beim Wiederauflösen scheidet sich aber eine grosse Menge einer braunen pulverigen Substanz ab. Wird das Extract verdünnt, so lange als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt und wiederum abgedampft, so zeigen sich dieselben Erscheinungen von neuem, und dies dauert so lange, als noch etwas von dem extractiven Stoffe vorhanden ist, worauf zuletzt Zucker und Gummi, wenn sie vorhanden sind, nebst Salzen in der Auflösung zurückbleiben. Chlor erzeugt augenblicklich eine Menge von jenem Niederschlag. Die gefällte und abfiltrirte Substanz hat man oxydirten Extractivstoff genannt; aber dieser Name bezeichnet eine unrichtige Vorstellung. Es entsteht vielmehr aus dem Sauerstoff der Luft und dem Wasserstoff der Substanz Wasser und die Extractsubstanz wird durch Austreten von Wasserstoff verhältnissmässig reicher an Kohlenstoff. Es verhält sich deshalb der neue Stoff zu dem unveränderten Körper wie etwa die Braunkohle zur Holzfaser. Dieser Extractabsatz, Apothema, ist entschieden moderartiger oder humusartiger Natur. Er ist in Wasser nicht ganz unlöslich, welches sich damit gelb, rothgelb oder roth färbt und ihn beim Abdampfen wieder unverändert absetzt. In

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1832, S. 874; 1834, S. 366 u. 601. — [2]) Das. 1834, S. 659. — [3]) Arch. d. Pharm. Bd. IX, S. 209. — [4]) Arch. d. Pharm. Bd. XXII, S. 90. — [5]) Buchner's Repert. Bd. XXI, S. 115. — [6]) Arch. d. Pharm. Bd. XXVII, S. 89. — [7]) Arch. d. Pharm. Bd. XXVI, S. 238 u. 239. — [8]) Buchner's Repert. Bd. XXXIII, S. 58; Bd. XXXVI, S. 39. — [9]) Arch. d. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 47. — [10]) Pharm. Journ. and Transact. T. IV, p. 27. — [11]) Arch. d. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 40. — [12]) Das. Bd. XC, S. 33. — [13]) Das. Bd. XC, S. 279. — [14]) Pharm. Journ. and Transact. T. IV, p. 72. — [15]) Pharm. Centralbl. 1846, S. 505.

heissem Wasser ist er löslicher als in kaltem, am löslichsten aber in Aetzkali, was für seine saure Modernatur spricht. Das Alkali wird zum Theil davon gesättigt. In reinem Wasser ist er weniger löslich als in einer starken Auflösung des Extractes. Ein ähnliches Verhalten findet bei einigen natürlichen Extracten, z. B. der Aloe, statt. Das wässerige Extract derselben lässt sich durch langes Mishandeln fast ganz in den resinösen Körper umwandeln, der zwar in Wasser wenig, in einer warmen gesättigten Lösung des wässerigen Extractes aber sehr löslich ist. Auch in kohlensauren Alkalien löst sich der Extractabsatz reichlich auf und wird durch Säuren gefällt, ganz wie der lösliche Bestandtheil der Braunkohle und des Torfes.

Um die Beimischung und Bildung dieses offenbar nachtheiligen Körpers zu vermeiden, muss man von reinen Pflanzenkörpern nur concentrirte Auszüge rasch und mit allen Vorsichtsmaassregeln eindampfen. Das Wiederauflösen eines Extractes, um es zu reinigen, ist unzulässig. Das Extract muss in der ersten Arbeit fertig werden, sonst ist es verpfuscht. Enthält die zu extrahirende Pflanzensubstanz selbst schon einen ähnlichen Absatzkörper, wie Aloe, so muss die erste Lösung mit nicht zu wenig Wasser geschehen, weil sonst die Trennung unvollständig wird, aber auch nicht mit zu viel Wasser, weil sonst durch das längere Eindampfen der Körper von Neuem sich bildet. Gewöhnlich wendet man die vierfache Menge von der Aloe an Wasser an, um beide Uebel möglichst klein zu machen. *Mr.*

Extractconsistenz s. unter Extract S. 988.

Extractivstoff s. unter Extract S. 988.

Extractivstoff, oxydirter s. unter Extractabsatz.

Extractionspresse. Zur Extraction oder zum Extrahiren von Pflanzensubstanzen ward früher namentlich die Real'sche Presse (Bd. VI, S. 651) verwendet. Aehnliche Apparate sind die sogenannten Verdrängungsapparate (s. d. Art.). Solche Apparate sind namentlich zur Extraction mit Alkohol und Aether brauchbar (s. unter. Extract S. 985 u. 986). Als Extractpressen zum Auspressen und Trennen der Flüssigkeit von der extrahirten Substanz kann jede Presse dienen (s. unter Extract S. 979).

Extrahiren, Ausziehen im weiteren Sinn ist das Trennen löslicher Stoffe von unlöslichen durch Lösungsmittel; es gehört daher jede Art des Auswaschens hierher. Gewöhnlich braucht man den Ausdruck „Extrahiren" von der Behandlung von festen organischen Substanzen mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform oder anderen Flüssigkeiten, um die in diesen Flüssigkeiten löslichen Substanzen von den nicht löslichen zu scheiden. Gewöhnlich sollen hierdurch die löslichen Stoffe erhalten werden, und dann muss das Ausziehen mit möglichst wenig Flüssigkeit geschehen, damit man nicht allzu verdünnte Lösungen erhält; soll dagegen der nicht lösliche Rückstand benutzt werden, so sind die löslichen Bestandtheile möglichst vollständig zu entfernen (s. d. Art. Extract und Auslaugen).

Eisen, kohlenstoffhaltendes, Eigenschaften und Verhalten. Alles im Grossen dargestellte Eisen ist mehr oder we-

niger kohlenstoffhaltig, und um so leichter schmelzbar, je mehr Kohlenstoff es enthält. Man kennt drei wesentlich verschiedene Arten von kohlenstoffhaltendem Eisen: das Roh- oder Gusseisen, den Stahl, das Schmiedeeisen. Dass das Roheisen als wesentlichen Bestandtheil Kohlenstoff enthalte, hat zuerst Bergmann nachgewiesen, und Guyton-Morveau zeigte, dass man durch Glühen von Schmiedeeisen mit Diamantpulver Roheisen erhalten könne, was eben so leicht mit Kohlenpulver erfolgt, namentlich bei einer Erhitzung bis nahe an den Schmelzpunkt des Roheisens (1600° bis 1700° C.). Die Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff erfolgt theils durch Berührung mit Kohle selbst, theils durch kohlenhaltige Gase (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Cyan), erfordert aber stets eine starke Glühhitze. Der in den verschiedenen Eisenarten enthaltene Kohlenstoff tritt, wie Karsten zuerst nachgewiesen hat, in ihnen in zweierlei Weise auf, nämlich mechanisch eingemengt, als Graphit, und im chemisch gebundenen Zustande. Die letztere Modification findet sich in allen Eisenarten, die erstere nur in gewissen Varietäten des Kohleneisens, sie steht aber mit dem chemisch gebundenen Kohlenstoffe stets in der innigsten Beziehung, indem sie aus ihm hervorgegangen ist und auch wieder in ihn zurückgeführt werden kann. Die Verbindungen von Eisen mit Kohlenstoff, die Carburete des Eisens, sind bisher noch nicht genügend untersucht worden. Mitscherlich fand, dass man durch Glühen von Ferrocyanammonium einen Körper erhalten kann, welcher den Bestandtheilen nach dem Halb-Kohleneisen, Fe_2C, entspricht, derselbe ist jedoch niemals durch Glühen von Eisen mit Kohle oder kohlehaltigen Substanzen dargestellt worden, und es ist nicht nachgewiesen, dass er eine eigentliche chemische Verbindung ist. Die grösste direct mit dem Eisen zu vereinigende Kohlenstoffmenge entspricht, wie Karsten nachwies, nur dem Viertel-Kohleneisen, Fe_4C, aus welcher Verbindung eine Art des Roheisens, das Spiegeleisen, ausschliesslich besteht, und welche auch in den meisten weissen Roheisenarten vorkommt. Durch Zersetzung derselben in einer den Schmelzpunkt des Spiegeleisens (1600° C.) übersteigenden Temperatur entsteht eine andere, noch weniger Kohlenstoff enthaltende Verbindung, das Achtel-Kohleneisen, Fe_8C, welches Gurlt als den Hauptbestandtheil aller grauen Roheisenarten nachgewiesen hat. Bei der Bildung dieser niedrigeren Kohlungsstufe wird bis dahin chemisch gebundener Kohlenstoff ausgeschieden, und bleibt als Graphit mehr oder weniger deutlich krystallinisch in grösseren oder kleineren Blättchen dem Roheisen mechanisch beigemengt. Wird dieses zersetzte Kohleneisen abermals eingeschmolzen und möglichst lange im flüssigen Zustande bei einer den Schmelzpunkt des grauen Roheisens (circa 1750° C.) nicht wesentlich übersteigenden Temperatur erhalten, so kann durch allmäliges Auflösen des Graphits eine Rückbildung stattfinden, welche allemal erfolgt, wenn graues Roheisen in Schmiedeeisen oder Stahl durch den Frischprocess umgewandelt werden soll (s. Gewinnung des Schmiedeeisens und Stahles). Ob ausser den genannten noch andere Eisencarburete existiren, ist bisher nicht bekannt, jedoch von mehreren Metallurgen angenommen worden. Ein Polycarburet, das auf 1 Aeq. Eisen mehrere Aequivalente Kohlenstoff enthalte, welches von Berthier und Karsten angenommen wurde, existirt nicht.

Roheisen.

Das Roheisen oder Gusseisen, welches mittelst des Hohofenprocesses dargestellt wird, bildet sich vorzugsweise durch die Einwirkung gasförmiger Kohlenstoffverbindungen auf reducirtes Eisen, namentlich des Kohlenoxydes, des Kohlenwasserstoffes und des Cyans, welche in reichlicher Menge in jedem Hohofen entstehen und desto kräftiger wirken, je poröser die reducirte Eisenmasse und je höher ihre Temperatur ist. Die physikalischen Kennzeichen und die chemische Beschaffenheit bedingen den Unterschied zwischen weissem und grauem Roheisen; jedoch kommen auch, wie aus der Entstehungsweise des Fe_8C hervorgeht, bei unvollkommener Zersetzung des Viertel-Carburets Gemenge von weissem und grauem Roheisen vor, welche, wenn die Gemengtheile mit dem Auge von einander zu unterscheiden sind, halbirtes Roheisen genannt, sonst aber dem einen oder anderen, welchem sie in ihrer Beschaffenheit am meisten ähnlich sind, zugerechnet werden.

Das weisse Roheisen, in seinem reinsten Zustande Spiegeleisen genannt, besitzt eine sehr deutlich krystallinische, oft blätterige Structur, doch sind ausgebildete Krystalle mit Sicherheit von ihm noch nicht bestimmt worden. Es hat eine silberweisse Farbe, ist sehr spröde, so dass es sich pulvern lässt, und härter als der härteste Stahl. Sein specif. Gewicht ist = 7,6, und seine Zusammensetzung Fe_4C mit bis 5,9 Proc. in sehr manganreichen, bis 5,1 Proc. Kohlenstoff in manganarmen Varietäten. Dieses Carburet löst in geschmolzenem Zustande Eisen in jedem Verhältnisse auf, wobei es sich unter Bildung einer niedrigeren Kohlungsstufe zersetzt, und so entstehen zahlreiche Abänderungen von weissem Roheisen, deren Bruch nicht mehr grossblätterig ist, sondern vom Strahligen ins Körnige übergeht, und die eine desto mehr bläulichweisse Farbe annehmen, je geringer ihr Kohlenstoffgehalt ist; diese Varietäten des weissen Roheisens nennt man grelles Roheisen, luckigen und blumigen Floss. Das weisse Roheisen hat ein specif. Gewicht von 7,5 bis 7,6; es ist leichter schmelzbar als das graue, wird jedoch bei weitem weniger dünnflüssig.

Das graue Roheisen hat ein specif. Gewicht von nur 7,1, eine eisengraue Farbe, ist im Bruche körnig oder zackig, und enthält stets Blättchen von Graphit, jedoch in verschiedener Grösse und Menge eingeschlossen. In seinen Höhlungen kommen nicht selten Krystalle in gestrickten skelettähnlichen Formen, meist als unvollkommen ausgebildete Octaëder vor, welche dem regulären Krystallsysteme entsprechen, deren Zusammensetzung, nach Gurlt, das bereits erwähnte Achtel-Carburet, Fe_8C, ist, das sich von ähnlichen Bildungen im Schmiedeeisen, mit denen es zuweilen verwechselt wurde, stets durch ein geringeres specifisches Gewicht und einen höheren Kohlenstoffgehalt unterscheidet. Der Unterschied zwischen weissem und grauem Roheisen liegt daher in der verschiedenen Menge des chemisch gebundenen Kohlenstoffes, während die Summe dieses und des Graphits bei beiden gleich sein kann. Aber auch ihr Verhalten zu Säuren ist ein verschiedenes. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure löst sich das Roheisen unter Bildung von Eisenchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul und Entwickelung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff

auf (s. S. 586). Leitet man das übelriechende Gas durch concentrirte Schwefelsäure, so giebt es einen Körper ab, der sich bei nachheriger Verdünnung als eine dickflüssige graue ölartige Substanz abscheidet. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst dagegen in der Hitze weisses Roheisen vollständig, graues unter Abscheidung des Graphitgehaltes auf. Karsten hat die Beobachtung gemacht, dass der Kohlenstoffgehalt in dicken Roheisenmassen, selbst bei äusserlich gleicher Beschaffenheit des Eisens, ungleich sein kann.

Die Ausdehnung des Roheisens in der Hitze scheint grösser zu sein als beim Schmiedeeisen, da sie, nach Rinmann, bis zur Rothglühhitze $^7/_{560}$, bis zur Weissglühhitze $^{12}/_{560}$ beträgt. Was sein Verhalten in der Hitze betrifft, so wurde bereits angeführt, dass weisses Roheisen etwas leichter schmilzt als graues, aber nicht so dünnflüssig wie dieses wird. Wirft man kaltes Roheisen in flüssiges, so sinkt es unter, während stark erhitztes darauf schwimmt, was beweist, dass das Maximum der Ausdehnung vor dem Schmelzen eintritt. Diese Eigenschaft macht das Roheisen, namentlich das graue, zu Gusswaaren sehr geeignet, indem es sich in den Formen ausdehnt, und diese vollständig erfüllt, ehe es sich beim Abkühlen wiederum und zwar stärker zusammenzieht. Die Grösse dieser Zusammenziehung (das Schwinden), beträgt bei weissem Roheisen 2 bis 2,5, bei grauem 1,5 Proc. Wird Roheisen geglüht, so behält es, nach den Versuchen von Erman und Herter[1]), auch noch nach erfolgter Abkühlung ein etwas grösseres Volumen als es vorher besass, es vermindert also sein specifisches Gewicht. Ob hierbei gleichzeitig eine chemische Veränderung, namentlich im Verhalten des Kohlenstoffs stattfindet, was wahrscheinlich, ist bisher noch nicht genügend ermittelt. Das graue Roheisen hat die Eigenschaft, dass es, wenn es in den Formen, in welche es gegossen wurde, durch schnelles Abkühlen rasch zum Erstarren gebracht wird, eine Härte annimmt, welche die des harten Stahles übertrifft. Dieses harte Eisen ist wie gewisse weisse Roheisensorten silberweiss, von strahliger Structur, hat aber die Zusammensetzung des grauen Roheisens, scheidet beim Auflösen Graphit ab, und besitzt ein geringeres specifisches Gewicht als das gewöhnliche weisse und selbst das graue Roheisen. (Ueber die Ursachen der Härtung vergleiche beim Stahl.) Wird gehärtetes Roheisen wieder einer anhaltenden Glühhitze ausgesetzt (getempert oder adoucirt), so wird es wieder weich, eisengrau, und sieht aus wie lichtes körniges graues Eisen.

Was die chemische Constitution des Roheisens angeht, so sind im Vorstehenden bereits Andeutungen über dieselbe gegeben, doch besteht es niemals ausschliesslich aus Eisen und Kohlenstoff, sondern enthält, wie nachstehende Analysen[2]) zeigen, stets noch andere Substanzen, Mangan, Kupfer, Kiesel, Schwefel, Phosphor, Arsen, welche sämmtlich als zum Theil unwesentliche Beimengungen des Roheisens zu betrachten sind.

---

[1]) Pogg. Annal. 1856, Bd. XCVII, S. 489. — [2]) Karsten, Eisenhüttenkunde, 3. Aufl. Bd. I, S. 592; Pogg. Annal. Bd. LV, S. 485; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 241.

A. Weisses Roheisen.

Nr.	Kohlenstoff. chemisch.	Kohlenstoff. mechanisch.	Schwefel.	Phosphor.	Silicium.	Mangan.	Kupfer.
1	5,14	—	0,002	0,08	0,56	4,50	—
2	5,41	—	Spur	Spur	0,37	4,24	0,18
3	3,10	0,72	0,05	0,05	0,17	6,95	0,08
4	5,11	—	0,001	—	—	—	—
5	2,90	0,55	Spur	0,41	0,31	5,33	0,14
6	2,52	0,50	Spur	0,40	0,33	3,27	0,11
7	2,91	—	0,01	0,08	0,001	1,79	—
8	1,51	1,04	0,052	0,181	0,246	3,72	0,064

1) Spiegeleisen von Hammhütte im Siegenschen aus Spath- und Brauneisenstein, Karsten; 2) Weisses Roheisen von Lohhütte bei Müsen, Karsten; 3) Spiegeleisen von Mägdesprung aus Spatheisenstein, Bromeis; 4) Spiegeleisen, den blumigen Flossen sich nähernd von Saynerhütte, Karsten; 5) Gaares weisses Roheisen von Mägdesprung, Bromeis; 6) Grelles weisses Roheisen von Mägdesprung, Bromeis; 7) Weisses Roheisen von Hammhütte von übersetztem Gange, Berthier; 8) Ordinäres weisses Roheisen von Mägdesprung, Bromeis.

Von den vorstehenden Roheisenarten repräsentiren, nach der oben gegebenen Definition, die Nr. 1, 2, 4 das mit Kohlenstoff gesättigte Eisen, das Spiegeleisen, 7 ein noch nicht gesättigtes unfertiges Product von übersetztem Ofengange; dagegen sind 3, 5, 6 und 8 solche gesättigte Eisensorten, welche unter Abscheidung von Graphit bereits wieder in der Zersetzung begriffen, also auf dem Wege graues Roheisen zu werden, sind. Der verhältnissmässig geringe Siliciumgehalt deutet auf eine niedrige Ofentemperatur, der bedeutende Mangangehalt auf leichtflüssige Erze, aus welchen diese Eisensorten dargestellt wurden. Nr. 8 würde halbirtes Eisen sein, wenn es so langsam erstarrt, dass die beiden Carburete Zeit hätten, sich zu trennen.

B. Graues Roheisen.

Nr.	Kohlenstoff. chemisch.	Kohlenstoff. mechanisch.	Schwefel.	Phosphor.	Silicium.	Calcium.	Natrium.	Kalium.	Mangan.	Kupfer.
1	2,78	1,99	Spur	1,23	0,71	—	—	—	Spur	
2	2,08	2,38	Spur	0,08	1,31	—	—	—	4,72	—
3	0,68	2,92	0,01	2,18	0,68	—	—	—	—	—
4	0,76	2,74	0,01	—	1,48	—	—	—	—	—
5	1,87	1,92	Spur	0,21	1,30	0,05	0,16	Spur	1,12	—
6	0,95	1,67	0,11	0,36	0,51	Spur	Spur	0,42	1,16	—
7	0,93	2,34	0,06	0,15	3,37	—	—	—	1,23	0,10
8	0,40	1,80	1,40	1,30	2,80	—	—	—	—	—

1) Halbirtes Roheisen von Königshütte am Harz, bei kaltem Winde erblasen, Bromeis; 2) Graues Roheisen von Hammhütte aus Spath- und Brauneisenstein, Karsten; 3) Graues Roheisen von Mala-

pane aus Brauneisenstein mit heissem Winde, Karsten; 4) Graues Roheisen aus Wiesenerzen, bei sehr gaarem Gange und heissem Winde zu Vietz in der Neumark erblasen, Karsten; 5) und 6) Graues Roheisen aus Südstaffordshire bei kaltem Winde erzeugt, Wrightson; 7) Graues Roheisen von Mägdesprung aus Rotheisenstein, Sphärosiderit und Brauneisenstein, Bromeis; 8) Graues englisches Roheisen von Clyde, Berthier.

Die vorstehenden Analysen von grauem Roheisen zeigen verschiedene Zusammensetzungen, je nach dem Materiale und der Art und Weise, wie sie erblasen wurden. Nr. 1 und 2 schliessen sich eng an Nr. 8 der weissen Roheisensorten an, beide sind bei gaarem Gange aus einem mit Kohlenstoff vollständig gesättigten Eisen entstanden und durch Ueberhitzung zersetzt worden. Bei 3 und 4 ist die Zersetzung noch weiter vorgeschritten und die abgeschiedene Graphitmenge grösser geworden, dagegen sind bei 3 Phosphor und Silicium, bei 4 Silicium in beträchtlicher Menge statt des ausgeschiedenen Kohlenstoffes eingetreten. 5 und 6 sind bei Cokes und kaltem Winde aus gutartigen Erzen dargestellte Eisensorten, deren Erzeugungstemperatur hinreichend zur Reduction der Metalloïde gewesen sein muss, 7 und 8 sind dagegen aus schwer schmelzbaren Beschickungen bei sehr hoher Temperatur erblasen und in derselben viel Silicium reducirt, welches neben der Temperatur die Zersetzung des gesättigten Eisens bewirkt hat.

Was nun den Zustand betrifft, in welchem der chemisch gebundene Kohlenstoff sich in dem Roheisen befindet, so galt lange die Ansicht (Karsten, Berthier u. A.), dass er im weissen Eisen zwar mit der ganzen Masse des Eisens, jedoch in unbestimmten Verhältnissen, dass er dagegen in dem grauen zu einem Polycarburet verbunden sei, welches die Eigenschaft besitze weiches Eisen in beliebiger Menge aufzulösen, so dass die grösste Menge des Eisens sich als Schmiedeeisen, jedoch in einem Kohleneisen aufgelöst befinde.

Gurlt nimmt an, dass der Kohlenstoff immer an die ganze Masse des noch nicht mit anderen elektronegativen Substanzen (S, P, Si, As) verbundenen Eisens chemisch gebunden, und dass der Graphit die einzige Einmengung des Roheisens sei; dass endlich die im Roheisen vorkommenden elektronegativen Bestandtheile als Stellvertreter des chemisch gebundenen Kohlenstoffes betrachtet werden müssen, da sie in der Schmelzhitze sämmtlich im Stande sind, gesättigtes Eisen unter Abscheidung von Graphit zu zerlegen, während sie selbst in gewissen Verhältnissen Verbindungen mit dem Eisen, als Schwefel-, Phosphor-, Silicium-Eisen, eingehen. Aus dem Verhalten zum gesättigten Eisen geht hervor, dass diese Verbindungen, wie auch die des Eisens mit Kohlenstoff, auf einer niedrigen Sättigungsstufe stehen müssen, weshalb Gurlt sie bei der Berechnung von Analysen als $(Fe, Mn)_4 P$, $(Fe, Mn)_8 S$, $(Fe, Mn)_4 Si$ etc. betrachtet hat. Es ist hier der Ort, zu besprechen, welchen Einfluss die in dem Roheisen enthaltenen fremden Bestandtheile auf seine Eigenschaften ausüben. Der Graphit, die in allem grauen Roheisen mechanisch ausgeschiedene Kohle, verändert die Eigenschaften des Eisens nicht, und stimmt in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem natürlichen Mineral ganz überein, daher er auch den Namen Hohofengraphit (Eisenschaum, Gaarschaum) führt. Man hielt ihn früher für eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff, allein Karsten's Versuche haben gezeigt, dass er oft nur sehr wenig

Eisen als zufällige Beimengung enthält. Nach Schafhäutl[1]) bildet er sich, wenn basische Eisenschlacken über Kohlenpulver fliessen, wobei eine Gasentwickelung stattfindet, und er zeigte sich auch an Stellen, wo die Schlacke mit der Kohle nicht in directe Berührung kam. Wehrle[2]) dagegen stellte durch Auflösen von grauem Roheisen in Säure Graphit dar, und fand, dass er nach wiederholtem Schmelzen mit reinem und kohlensaurem Kali und Salpeter, und nach dem Auskochen mit Chlorwasserstoffsäure, beim Verbrennen noch 2,5 Proc. Kieselsäure, entsprechend 1,2 Proc. Silicium, enthielt, weshalb er ihn für eine Verbindung von Kohle und Silicium nahm. Eine ähnliche Ansicht stellte Schafhäutl auf, welcher fand, das Fluorwasserstoffsäure den Graphit unter Entwickelung von Fluorkiesel in eine helle flockige Masse verwandelt, die nach dem Verbrennen unter der Muffel viel Kieselsäure zurücklässt. Mit Salpeter erhitzt, verbrennt er sehr heftig, während er von kohlensaurem Kali in der Glühhitze sehr ruhig und vollkommen zersetzt wird. Nach vorherigem Digeriren mit Salpetersäure und Kalilauge verbrannte Schafhäutl den in papierdicken elastischen dunkelblauen Blättchen erhaltenen Graphit mit chromsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali, wobei Eisen 14,5, Kieselsäure 7,6, Silicium 3,11 und Kohlenstoff 70,4 erhalten wurde. Deshalb nimmt er an, dass der Graphit Sauerstoff enthalte, und aus einem Gemenge von $3FeO.SiO_3$ mit einem Kieselcarburete bestehe. Sehr glänzender Graphit in Blättchen von der Dicke des Blattgoldes, veränderte durch Behandlung mit Säuren und Alkalien sein Ansehen nicht und enthielt 9,3 Eisen, 4,9 Silicium, 85,4 Kohlenstoff. Graphit mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit Salpetersäure erhitzt, schwillt sehr auf, und hinterlässt beim Verbrennen etwas Kieselsäure und Eisenoxyd. Der Kiesel- und Eisengehalt des Graphits ist jedoch nur als zufällige Beimengung zu betrachten, und zwar rührt derselbe bei dem durch Auflösen von Eisen erhaltenen Graphit davon her, dass ihm eine variable Menge eines von Säuren schwer zersetzbaren Siliciumeisens beigemengt bleibt, welches in dem in grösseren Blättern auf Schlacken sitzenden nicht der Fall ist. Die Bildung des Graphits findet im Hohofen nur aus dem chemisch gebundenen Kohlenstoffe durch Zersetzung des gesättigten Kohleneisens statt, und nicht durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffgasen.

Silicium, welches in den meisten Roheisenarten enthalten ist, entsteht durch die Reduction der Kieselerde in sehr hoher Temperatur, und tritt in veränderlicher Menge auf. Bei weissem Roheisen beträgt es 0,1 bis 0,5 Proc., bei grauem nie unter 0,5, ja nicht selten mehr als 3 Proc. Karsten fand als Maximum 3,46 Proc., doch ist neuerdings bei einem Probeschmelzen mit sehr strengflüssiger Beschickung zu Vorwärtshütte in Niederschlesien ein graues Eisen mit 7 Proc. Silicium erblasen worden. Das bei heissem Winde dargestellte Roheisen pflegt um $1/3$ bis $1/2$ Proc. reicher an Silicium zu sein, als das unter gleichen Umständen kalt erblasene. Im Allgemeinen wird angenommen, dass ein Gehalt an Silicium innerhalb der gewöhnlichen Grenze die Eigenschaften des Roheisens nicht benachtheiligt, während es die

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 159.
[2]) Lehrb. d. Probir- u. Hüttenkunde, 2. Ausg. Bd. II, S. 19.

Festigkeit von Schmiedeeisen stark beeinträchtigt. Ein sehr kieselreiches Eisen fanden Plattner und Karsten[1]) in einer sogenannten Eisensau, welche silberweiss, spröde, blätterig war, in der Luft gelb anlief, ein specif. Gewicht = 7,17 besass, und Silicium 8,9, Schwefel 0,9, Aluminium 0,2, Kohlenstoff 1,9 und Spuren von Kupfer und Arsen enthielt. Stromeier[2]) stellte ein kohlenhaltendes Kieseleisen mit 9,3 Silicium künstlich dar. Von Interesse ist die neuerdings gemachte Beobachtung von krystallisirtem Silicium in Roheisen[3]).

Schwefel fehlt dem Roheisen selten, obgleich seine Menge oft so gering ist, dass man sie kaum bestimmen kann, am reichsten daran pflegen die bei rohen schwefelkieshaltenden Steinkohlen erblasenen weissen Eisensorten zu sein; auch enthält Cokesroheisen aus demselben Grunde stets etwas mehr Schwefel als Holzkohleneisen. Der Schwefel macht das Roheisen leichtflüssiger, aber auch zugleich schneller erstarrend, so dass es noch rothglühend schon ganz dickflüssig wird. Der Schwefel ist in Folge dieser leichteren Schmelzbarkeit die Ursache, dass schwefelhaltige Erze, wenn sie nicht in sehr hoher Hitze verschmolzen werden, zur Bildung von weissem Roheisen hinneigen. Wenn Spiegeleisen mit Schwefel geschmolzen wird, so erfolgt eine Abscheidung von Graphit, indem der Schwefel das Kohleneisen zersetzt. Lässt man graues Roheisen über Schwefel fliessen, so findet man es unter einer Decke von Schwefeleisen in Spiegeleisen verwandelt, indem sich das noch nicht mit Kohlenstoff gesättigte Eisen mit soviel durch den Schwefel ausgetriebenen Kohlenstoff verbindet, als es aufzunehmen vermag. Ist die Sättigung eingetreten, so beginnt dann die Ausscheidung von Graphit. Während Stabeisenplatten von Schwefel in der Weissglühhitze augenblicklich durchlöchert werden, sind gusseiserne Gefässe der Zerstörung durch ihn nicht unterworfen, was vielleicht nur an der niedrigeren Temperatur liegt, der man sie aussetzen kann. Da es schwer ist, den Schwefel bei der Stabeisenbereitung vollständig abzuscheiden, und schon geringe Mengen das Product rothbrüchig machen, so vermeidet man die Erzeugung des Roheisens aus Erzen, die sehr schwefelhaltig sind.

Bei der grossen Verbreitung der Phosphorsäure im Mineralreiche ist es natürlich, dass das Roheisen sehr häufig aus den Eisenerzen oder den Zuschlägen Phosphor aufnimmt. Je grösser der Phosphorgehalt des Roheisens, desto leichtflüssiger ist es und um so langsamer erstarrt es, daher sich ein solches Eisen zur Giesserei besonders eignet. Der Phosphor macht in grösserer Menge das Roheisen spröde und leichtbrüchig, doch scheint ein Gehalt von 0,5 Proc. seine Festigkeit noch nicht zu vermindern. Um aus phosphorhaltigen Erzen ein brauchbares Eisen zu erblasen, ist es nöthig, dieselben in starker Hitze mit heissem Winde zu grauem Roheisen zu verschmelzen, da der Phosphor gleich dem Schwefel wegen der Leichtflüssigkeit des entstehenden Eisens zur Erzeugung von weissem Roheisen Anlass giebt.

Nach Karsten geht beim Verschmelzen der gesammte Phosphorgehalt des Erzes in das Roheisen als Phosphoreisen, und keine Phosphorsäure in die Schlacken über. Die grösste von ihm gefundene Menge betrug 5,6 Proc. in einem aus Wiesenerzen erblasenen Eisen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 196. — [2]) Rammelsberg, Lehrb. d Chem. S. 75. — [3]) Polyt. Centralbl. 1862, S. 1233.

Arsen wies Walchner in fast allen Eisenerzen nach, und dieser Körper findet sich auch, nach Lampadius und Wöhler, in kleiner Menge in vielen Roheisensorten. Schafhäutl [1]) wies sogar in einem Roheisen von Alais 2,5 und 4 Proc. desselben nach, und will es auch in dem besten schwedischen und englischen Stabeisen gefunden haben. Das Arsen macht, wie der Phosphor, das Roheisen spröde und leichtflüssiger.

Von anderen Körpern hat man noch Vanadin, Molybdän und Titan [2]) im Roheisen gefunden. Zink findet sich, wenn das Roheisen auch aus sehr zinkischen Erzen erblasen wurde, nur in Spuren in demselben, da es flüchtig ist, dagegen geht ein Kupfergehalt der Erze fast ganz in das Eisen über. Mangan [3]) findet sich in fast allen, namentlich in den gesättigten weissen Roheisensorten, die aus leichtflüssigen Erzen dargestellt werden, doch geht die grössere Menge in die Schlacke als Manganoxydulsilicat, nur ein kleiner Theil in das Eisen über.

Stahl.

Der Stahl ist seiner Kohlenstoffmenge nach diejenige Kohleneisenverbindung, welche dem Roheisen am nächsten steht. Er besitzt eine lichtgraue weisse Farbe, wenig starken Glanz, körnige Textur und ein um so dichteres und feineres Korn, je besser er ist. Der Bruch ist oft so feinkörnig, dass er dicht erscheint; doch wurde der Stab zuvor kalt stark gebogen und dann gebrochen, so zeigt er eine seidenglänzende feinfaserige Structur. Stahl besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, im glühenden Zustande rasch abgekühlt, um Vieles härter zu werden. Das Härten des Stahles geschieht gewöhnlich durch Eintauchen in Wasser, Oel, Salzlösungen oder Quecksilber u. s. w., durch letzteres wird er fast so hart wie weisses Roheisen. Die so erlangte Härte und Sprödigkeit ist aber für die meisten Zwecke zu gross, weshalb sie durch nochmaliges schwächeres Erhitzen, das Anlassen, vermindert wird. Je höher die dabei angewendete Temperatur ist, desto weicher wird der Stahl; den Grad derselben erkennt man durch die an der Oberfläche (in Folge der Bildung einer sehr dünnen Oxydhaut) auftretenden Anlauffarben, welche folgenden Wärmegraden entsprechen: Blassgelb = 220° C., Strohgelb = 230° C., Braun = 255° C., Purpurfleckig = 265° C., Purpur = 277° C., Hellblau = 288° C., Dunkelblau 293° C., Schwarzblau = 316° C. Beim Abkühlen treten diese Farben wieder in umgekehrter Reihenfolge ein. Das Anlassen geschieht theils über freiem Feuer oder in geschlossenen Röhren, theils in Bädern von bestimmten Temperaturen, die meist aus Zinn und Blei zusammengesetzt sind. Gehärteter Stahl ist specifisch leichter als weicher, denn es erfolgt eine Volumenvermehrung beim Härten; er besitzt grosse Sprödigkeit, Härte und Elasticität. Den Grund für das Hartwerden des Stahles haben Viele in einer chemischen Veränderung während des Härtens gesucht, namentlich nahm Fuchs die Existenz eines harten rhomboëdrischen und eines weichen octaëdrischen Eisens an, welche in einander über-

---

[1]) a. a. O. S. 69. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 196. — [3]) Ueber die Manganmenge vergl. vorstehende Analysen u. List's polyt. Centralblatt 1860, S. 954; 1862, S. 1232.

gehen könnten. Den einzig wahren Grund dafür zeigt aber das verschiedene specifische Gewicht des weichen und gehärteten Stahles an. Elsner fand bei Gussstahl: weich = 7,9288, gehärtet 7,6578; derselbe umgeschmolzen: weich = 8,0923, gehärtet 7,7647; derselbe mit $^{1}/_{500}$ Silber geschmolzen: weich = 8,0227, gehärtet 7,9024. Diese Versuche weisen auf bedeutende Differenzen hin, welche dadurch entstanden, dass der stark erhitzte und durch die Wärme ausgedehnte Stahl bei dem plötzlichen Abkühlen sich nicht ebenso schnell zusammenziehen konnte, als er Wärme verlor, daher sein Volumen ein grösseres blieb. Das Elasticitätsbestreben jedoch, sein früheres Volumen wieder anzunehmen, und die künstlich erhaltene Ausdehnung bringen eine solche Spannung der Moleküle unter einander hervor, dass sie sich, gerade wie bei dem gehärteten grauen Roheisen, in einem ungewöhnlichen Härtegrade äussert, welcher sogleich verschwindet, sobald die künstliche Ausdehnung durch nochmaliges Erhitzen (Anlassen, Tempern) aufgehoben wird. Das Härten des Stahles beruht also nur auf einer künstlich hervorgebrachten Veränderung in der Lage der Moleküle und hat mit der chemischen Zusammensetzung nur in so weit etwas zu thun, als die kohlenstoffreicheren Eisen die grössten Härtegrade annehmen. Das specifische Gewicht des Stahles schwankt zwischen 7,5 und 8,0, ist also meist grösser als das des weissen, immer als das des grauen Roheisens. Längere Zeit der Schmelzhitze bei Zutritt von Luft ausgesetzt, wird der Stahl entkohlt und in Schmiedeeisen verwandelt, unter einer Kohlendecke anhaltend und heftig geglüht wird er Roheisen. Seine Schweissbarkeit ist ausgezeichnet, nimmt aber mit zunehmendem Kohlengehalt und zunehmender Schmelzbarkeit stark ab. Von Säuren wird gehärteter Stahl schwieriger angegriffen als weicher. Verdünnte Säuren scheiden eine schwarze kohlige Masse ab, welche magnetisch ist, und beim Verbrennen Eisenoxyd zurücklässt, durch längere Einwirkung der Säure jedoch in eine eisenfreie leicht verbrennliche Kohle übergeht. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst ihn jedoch vollständig auf, wobei der ganze Kohlenstoffgehalt mit dem Wasserstoff entweicht, er enthält also keinen Graphit.

Wenngleich zwischen Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen keine ganz scharfen Grenzen zu ziehen sind, so macht doch schon eine geringe Veränderung in der Kohlenstoffmenge eine Veränderung der Eigenschaften bemerkbar. Bei 0,55 Proc. hört die eigenthümliche Eigenschaft sich härten zu lassen auf, die Schweissbarkeit bei 2,25 Proc. Kohlenstoff, daher man den Stahl als zwischen diesen Grenzen liegend annehmen muss. Nachstehende Analysen geben die Zusammensetzung verschiedener Stahlarten.

A. Rohstahl.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kohlenstoff. .	0,97	1,14	1,13	0,98	1,34	1,44	1,60	1,71	1,92
Silicium	0,06	—	—	—	—	—	0,04	—	—

1) Steyrischer Stahl, aus steyrischen Flossen nach Siegenscher Methode auf Lohhütte gefrischt; 2) Edelstahl aus Steyermark; 3) desgl.; 4) Edelstahl von Lohe; 5) desgl.; 6) Edelstahl aus Siegen; 7) desgl.; 8) desgl.; 9) Edelstahl (Brescianstahl) aus der Paal bei Murau in Oesterreich, sämmtlich nach Karsten[1]).

[1]) Eisenhüttenkunde Bd. I, S. 598.

B. Cementstahl.

Weicher Cementstahl von Elberfeld enthielt, nach Bromeis, chemisch gebunden 0,41, mechanisch eingemengt 0,08 (?), zusammen 0,49 Proc. Kohlenstoff.

C. Gussstahl.

	1	2	3	4
Kohlenstoff, chemisch gebunden . . .	1,15	0,95	1,75	1,57
Kohlenstoff, mechanisch eingemengt	0,11	0,22	—	—

1) Rheinländischer Gussstahl nach Bromeis [1]); 2) bester englischer von Sheffield, derselbe; 3) guter englischer, Karsten; 4) derselbe, raffinirt, derselbe.

Dass Bromeis auch im Stahle Graphit gefunden hat, ist jedenfalls eigenthümlich, kann aber auch auf Irrthum beruhen. Dagegen hat Schafhäutl im besten englichen Gussstahl neben 1,42 Kohlenstoff noch 0,52 Silicium und 0,18 Stickstoff gefunden, und nimmt an, dass diese wesentlich für die Eigenschaften des Stahles seien, eine Ansicht, die in neuerer Zeit von Binks [2]), Fremy [3]), Caron [4]) u. A. vertreten wird.

Schafhäutl hat bekanntlich schon lange behauptet, dass nicht der Kohlenstoff allein ein wesentlicher Bestandtheil des Stahles sei, dass derselbe vielmehr auch durch Silicium und unter Umständen durch eine Stickstoffsiliciumverbindung vertreten sein könne, doch stand er mit seiner Ansicht allein da. Erst vor wenigen Jahren trat der Engländer Christopher Binks mit der Behauptung auf, dass der Stickstoff ein wesentlicher Bestandtheil des Stahles neben dem Kohlenstoffe sei, und suchte nachzuweisen, dass eine Stahlbildung ohne Gegenwart von Stickstoff überhaupt nicht möglich. In ganz neuester Zeit wiederholten Frémy [5]) und Caron [6]) die Behauptungen von Binks. Frémy behauptet, dass das, was früher für chemisch gebundenen Kohlenstoff gehalten wurde, eine dem Cyan ähnliche Kohlenstickstoffverbindung sei, in welcher der Stickstoff aber auch durch Schwefel, Phosphor oder Arsen vertreten sein könne, und hierauf beruhe der Unterschied zwischen weissem grauem halbirtem Roheisen, Feineisen und Stahl. Dagegen erklärt Caron den Stickstoff des Roheisens und Stahles als stets an Silicium oder Titan, welches letztere zu ihm eine so grosse Verwandtschaft hat, dass es in ihm brennt, gebunden. Wenngleich nicht zu leugnen ist, dass sich Stickstoff zwar niemals direct, wohl aber, wie Despretz gezeigt hat, durch Zersetzung von Ammoniak mit dem Eisen verbinden kann, so ist es doch höchst zweifelhaft, dass dieser Körper in einigermaassen beträchtlicher Menge im Roheisen und Stahl vorkommt, am wenigsten

---

[1]) Liebig u. Wöhler's Annal. Bd. XLIII, S. 244.
[2]) Transact. of the Society of Civil Engineers, Lond. 1858, p. 364.
[3]) Compt. rend. de l'acad. T. LII, p. 321, 415, 424, 518, 626, 960, 998, 1010, 1162, 1248; T. LV, p. 297. — Polyt. Centralbl. 1861, S. 796, 935, 994.
[4]) Compt. rend. de l'acad. T. LII, p. 575, 635, 677, 960, 1063, 1153, 1190, 1246; Polyt. Centralbl. 1860, S. 1628; 1861, S. 466, 802, 934, 994, 997, 1067.
[5]) Siehe unter [3]); Dingler's Polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 209.
[6]) Polytechn. Centralbl. 1861, S. 934, 997, 1067; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 206; Chem. Centralbl. 1861, S. 42.

ist aber zu glauben, dass er in der Constitution derselben eine wesentliche Rolle spiele. Ausführlichere Untersuchungen können erst hierüber Gewissheit geben. Durch die neusten Untersuchungen von Bouis[1]) und Boussingault[2]) ist nun allerdings eine ganz geringe Menge Stickstoff im Eisen und Stahle nachgewiesen worden (s. S. 588). Ersterer konnte durch Glühen von Eisen und Stahl in Wasserstoffgas nicht den ganzen Stickstoffgehalt bestimmen (a. a. O.), weil dasselbe nur oberflächlich wirkte; beim Behandeln der Stahlsorten mit Jod oder einer Säure fand sich jedoch Stickstoff im Rückstande und als Ammoniak in der Lösung. Der Stickstoffgehalt des Stahles war immer nur sehr gering, dagegen enthielt oft Schmiedeeisen eine solche Menge, dass in einem Strom von Wasserstoff sich hinreichend genug Ammoniak bildete, um rothes Lackmuspapier zu bläuen. Boussingault bestimmte ebenfalls mit Wasserstoff $^1/_{2800}$ Stickstoff im Stahl, daher dieser Körper gewiss nicht als wesentlicher Bestandtheil zu betrachten ist. Trotz aller dieser Untersuchungen muss die Stickstofffrage immer noch als eine offene behandelt werden, da die wirklich gefundenen kleinen Mengen vielleicht aus der Luft und nicht aus der untersuchten Substanz herrühren.

Eben so wie das Roheisen enthält auch der Stahl in kleiner Menge fremde Beimengungen, welche auf seine Eigenschaften mehr oder weniger modificirend einwirken.

Schwefel und Phosphor, in geringer Menge im Stahle enthalten, machen ihn leichter schweissbar, in grösserer verursacht jedoch ersterer Rothbruch, letzterer Kaltbruch. Silicium in grösserer Menge benimmt dem Stahl seine Festigkeit und macht ihn faulbrüchig, schon 0,05 Proc. desselben wirken nach Karsten nachtheilig; dagegen behauptet Schafhäutl, dass eine Silicium-Kohlenstoffverbindung oder eine Stickstoff-Siliciumverbindung für das Bestehen des Stahles nothwendig sei, indem ohne sie gar keine Härtung des Stahles stattfinden könne (vergl. oben). Kupfer wirkt gleichfalls schädlich auf die Beschaffenheit des Stahles und verursacht Rothbruch. Aluminium ist, nach Stoddart und Faraday, die Ursache der vortrefflichen Qualität des indischen Wootzstahles, in welchem 0,013 bis 0,69 Proc. gefunden wurden, jedoch haben andere Analytiker, wie Duynes und Henry kein Aluminium in demselben auffinden können. Dieselben und Berthier schmolzen Stahl mit Chrom zusammen und erhielten ein Product von vorzüglicher Güte und schöner Damascirung. Nickelhaltiger Stahl, sogenannter Meteorstahl, wird gleichfalls gerühmt; Stahl, welcher Rhodium enthält, soll sich durch grosse Härte auszeichnen, ebenso wie der in neuester Zeit in Oesterreich dargestellte Wolframstahl und der aus titanhaltendem Magneteisensand erzeugte Titanstahl (s. d. Art.). Unter dem Namen Silberstahl wurde lange Zeit ein englisches Produkt in den Verkehr gebracht, welches einem Gehalte an Silber seine Güte verdanken sollte. Doch wiesen schon Faraday und Stoddart nach, dass beim Schmelzen von Silber mit Stahl keine Vereinigung stattfindet, dass vielmehr Kügelchen des ersteren bei dem Erstarren sich absondern und in der Stahlmasse mechanisch vertheilen. Elsner fand, das Gussstahl durch das Schmelzen mit $^1/_{500}$ Silber keine Veränderung in seinem physikalischen und chemischen Verhalten erleidet, sondern dass al-

---

[1]) Polyt. Centralbl. 1861, S. 997. — [2]) Ebend. 1861, S. 938.

lein das Umschmelzen im Stande ist, die Qualität des Stahles zu verbessern. Mangan wurde lange Zeit als wesentlicher Bestandtheil eines guten Stahles betrachtet, doch ist es dieses keinesweges, da viele Stahlsorten es gar nicht enthalten. Ebenso problematisch sind alle oben angeführten sogenannten Stahllegirungen, wenigstens ist soviel sicher, dass in vielem sogenannten Wolframstahl kein Wolfram vorhanden ist.

Schmiedeeisen.

Das Schmiedeeisen, Stabeisen oder weiche Eisen endlich ist dasjenige Kohlenstoffeisen, welches die geringste Menge Kohlenstoff enthält, und zwar in sehr variabler Menge. Im reinsten Zustande hat es eine silberweisse Farbe, grosse Zähigkeit, Weichheit und ein specif. Gewicht = 7,844. Es schmilzt schwerer als die kohlehaltigeren Arten, zeigt eine den Flächen des Würfels parallele Spaltbarkeit und krystallisirt in Formen des regulären Systemes. Das mehr Kohlenstoff enthaltende Stabeisen ist im Bruche grau in verschiedenen Nüancen. Der Bruch ist desto körniger und krystallinischer, je grösser der Kohlenstoffgehalt des Eisens und je weniger es mechanisch durch Hämmern und Walzen im glühenden Zustande verdichtet ist; im entgegengesetzten Falle erscheint es hakig, zackig oder sehnig. Da das Stabeisen bei seiner Darstellung nicht dünnflüssig, sondern nur in einem teigigen Zustande war, so hängt seine Qualität sehr viel von der gleichförmigen Textur ab, welche die Zerreissungsflächen wahrnehmen lassen. Eine Veränderung erfährt das durch mechanische Bearbeitung sehnig gemachte Stabeisen in seiner Structur durch anhaltendes Erhitzen, Erschüttern, Druck oder Durchströmen eines galvanischen Stromes, wodurch es krystallinisch-körnig wird, an Volumen zunimmt, und an Festigkeit verliert. Die Ursache des Krystallinischwerdens solchen sehnigen Eisens ist eine mechanische und beruht auf dem Elasticitätsbestreben der durch mechanische Bearbeitung in einer Richtung ausgedehnten Eisentheilchen (sehnige Textur), ihre ursprüngliche Gestalt wieder anzunehmen [1]). Die Festigkeit des Schmiedeeisens ist für seine Anwendung von grösster Wichtigkeit, seine Geschmeidigkeit wird durch den Gehalt an fremden Bestandtheilen (Schwefel, Phosphor, Silicium) wesentlich beeinträchtigt. Das specifische Gewicht variirt nach dem Grade der mechanischen Verdichtung zwischen 7,36 und 7,9, ist bei guten Sorten in der Regel nahe 7,6 und erreicht im feinen Draht sein Maximum. Die Ausdehnung, welche das Schmiedeeisen durch die Wärme erleidet, ist verhältnissmässig gering, sie beträgt von 0°—100° C., nach Hällström $^1/_{649}$, nach Dulong und Petit $^1/_{864}$. Das Verhalten des Schmiedeeisens in der Hitze übt auf seine Verarbeitung einen sehr grossen Einfluss aus; es hat die Neigung sich zu oxydiren, so dass es nicht gelingt, beim Glühen an der Luft die Bildung einer Oxydschicht (Glühspahn) an seiner Oberfläche zu verhindern. Seine Weichheit steigert sich mit zunehmender Temperatur, und in der Weissglühhitze besitzt es die Eigenschaft zu schweissen, d. h. es lassen sich einzelne Stücke unter einem mechanischen Drucke zu einem Ganzen vereinigen. Wird dabei das Eisen von der Luft getroffen, so verbrennen einzelne Theile desselben mit lebhaftem Glanze und unter Fun-

---

[1]) Berggeist, V. Jahrg. 1860, S. 153 ff.

kensprühen. Das Schmiedeeisen ist in der hohen Temperatur, welche in einem Seffström'schen Gebläseofen erzeugt wird, in kleiner Menge schmelzbar. In trockener Luft und in luftfreiem Wasser bleibt das Eisen unverändert, dagegen oxydirt es sich in feuchter Luft und unter lufthaltigem Wasser, indem sich seine Oberfläche mit Rost bedeckt (s. Eisen d. Bd., S. 562).

Neben dem Kohlenstoff enthält das Schmiedeeisen häufig auch die anderen Bestandtheile, welche im Roheisen vorkommen, nur in bedeutend geringerer Menge, was auch von der Kohle selbst gilt. Obgleich es einen allmäligen Uebergang von Schmiedeeisen zu Stahl giebt, so muss doch ein Kohlengehalt von $^1/_2$ bis $^2/_3$ Proc. als die Grenze zwischen beiden betrachtet werden, während gutes hartes Schmiedeeisen immer noch 0,1 Proc. und das weichste noch 0,02 Proc. desselben enthält. Sogenanntes verbranntes Eisen ist dagegen frei oder fast frei von Kohlenstoff. Das Schmiedeeisen ist daher als ein Gemenge von reinem Eisen mit Kohleneisen zu betrachten und es zeigt in seinem Verhalten zu Säuren sich ähnlich wie Roheisen; das sich beim Auflösen entwickelnde Wasserstoffgas hat denselben Geruch, wie das bei Auflösung des Roheisens und Stahles; bei Anwendung verdünnter Säuren bleibt stets ein kohliger Rückstand, der Anfangs schwarz, eisenhaltig und magnetisch ist, jedoch nach längerem Behandeln brauner wird und sich ganz so verhält, wie der chemischgebundene Kohlenstoff des Roheisens. Concentrirte Säuren lösen dagegen das Schmiedeeisen vollständig auf. Folgendes ist die Zusammensetzung einiger Eisensorten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6a.	6b.	7a.	7b.
C	0,38	0,29	0,24	0,26	0,07	0,092	0,087	0,026	0,022
Si	—	Spr.	0,02	0,03	—	0,026	0,077	Spr.	0,018
S	—	—	—	—	0,006	0,006	0,007	0,002	0,0006
P	—	0,077	Spr.	—	—	—	—	—	—
Mn	—	Spr.	Spr.	0,05	—	—	—	—	—

1) Schwedisches Stabeisen, sehr hart, beste Sorte, Karsten; 2) und 3) desgl., Gay-Lussac und Wilson; 4) bestes Dannemora-Eisen, Thompson; 5) von Rybnik in Schlesien, aus Brauneisensteinen, Karsten. 6a und b) gewöhnliches von Siegen, aus Spath- und Brauneisensteinen, derselbe; 7a und b) von Kreutzburgerhütte in Schlesien, aus Sphärosiderit, derselbe [1]).

Nach diesen Analysen enthalten die deutschen Eisensorten weniger Kohlenstoff als die schwedischen, was seinen Grund in der verschiedenen Darstellungsweise, der verschiedenen Frischmethode (S. 1052) hat.

Wie erwähnt, finden sich in dem Stabeisen neben der Kohle andere im Roheisen vorkommende Substanzen wieder vor. Die Menge des Silicium kann bis auf 0,1 Proc. und noch etwas darüber steigen. Gutes Stabeisen enthält, nach Karsten, fast nie weniger als 0,05; es vermindert in geringer Menge die Geschmeidigkeit des Schmiedeeisens nicht, macht es aber härter und beeinträchtigt seine Festigkeit in grösserer Menge so sehr, dass es schon bei 0,37 Proc. den sogenannten Faulbruch verursacht. Das Silicium, dessen Menge im Roheisen bis zu 3 Proc. und darüber reicht, wird also bei der Umwandelung in Schmiedeeisen durch den Frischprocess grösstentheils abgeschieden. Schwefel findet sich in Spuren in den meisten Eisensorten, beträgt aber in den ge-

1) Karsten, Eisenhüttenkunde. Bd. I, S. 319.

wöhnlichen höchstens 0,008 Proc. Nach Karsten ist ein Gehalt von 0,01 Proc. die Grenze für die Brauchbarkeit des Eisens, denn wenn auch noch andere Körper Rothbruch verursachen können, so ist dieses doch vom Schwefel im stärksten Grade der Fall, indem, nach Karsten, ein absichtlich dargestelltes rothbrüchiges Eisen, das sich wegen zu vieler Kantenrisse nicht vollständig ausschmieden liess, nur 0,03375 Proc. Schwefel enthielt. Der Schwefelgehalt des Schmiedeeisens ist im Allgemeinen nicht viel geringer als im Roheisen, er wird also durch den Frischprocess nur unvollständig abgeschieden und deshalb kann zur Schmiedeeisenerzeugung nur solches Roheisen Verwendung finden, welches aus möglichst schwefelfreien Erzen erblasen wurde. Ebenso findet sich Phosphor in fast jedem Schmiedeeisen, doch selten mehr als 0,05 Proc. Ein grösserer Gehalt bewirkt, dass es sich gut und schneller als gewöhnliches Eisen schweissen lässt, aber bei gewöhnlicher Temperatur weniger fest, d. h. kaltbrüchig ist, indessen gehört viel mehr Phosphor als Schwefel dazu, das Eisen in gleichem Grade zu verschlechtern. Nach Karsten enthielt eine Probe sehr guten Stabeisens aus Wiesenerzen 0,3 Proc. Phosphor; bei 0,5 Proc. erträgt es noch die Schlagprobe, erst bei 0,75 bis 0,80 Proc. tritt eigentlicher Kaltbruch ein. Bei 1 Proc. ist das Eisen nur noch zu wenigen Zwecken brauchbar.

Kupfer macht das Eisen wie den Stahl gleichfalls rothbrüchig, doch vermindern 0,286 Proc. die Festigkeit desselben noch nicht in merklichem Grad, wohl aber seine Schweissbarkeit; nach Stengel tritt Rothbruch erst bei 0,44 Proc. ein. Das Schmiedeeisen ist stets reicher an Kupfer, als das Roheisen, aus dem es dargestellt wurde, weil es sich beim Frischen nicht abscheiden lässt, sich vielmehr concentrirt. Das Maximum von Mangan, welches Karsten im Schmiedeeisen fand, betrug 1,85 Proc. und hatte auf die Güte desselben keinen nachtheiligen Einfluss. Im Allgemeinen glaubt man, das Mangan mache das Eisen härter, doch kann es dadurch nie stahlartig werden, was nur durch Kohlenstoffaufnahme möglich ist; das Mangan wird bei der Stabeisenbereitung durch Oxydation grösstentheils entfernt. Arsen endlich kommt gleichfalls in manchen Eisensorten in geringer Menge vor und macht sich dadurch bemerklich, dass es in einiger Menge die Schweissbarkeit des Eisens vollständig aufhebt. Das Schmiedeeisen wird durch Glühen mit kohlenstoffhaltigen Substanzen in Stahl umgewandelt, so durch Behandlung mit Kohle, organischen Körpern (Haare, Horn, Lederabfälle) und gewissen Cyanverbindungen, wie die mit Kalium, Natrium, Barium (s. S. 1069).

Eisen, kohlenstoffhaltendes, Gewinnung. Da das Eisen in der Natur wohl niemals in grösserer Menge (s. unter Eisen, S. 561) im gediegenen Zustande (ausser im Meteoreisen), sondern immer an andere Körper gebunden, d. i. im vererzten Zustande, vorkommt, so kann es nur durch gewisse künstliche Operationen, welche ein Schmelzprocess umfasst, dargestellt werden. Daher kommt es auch, dass die Kunst der Darstellung des Gusseisens kaum 500 Jahre alt ist. Die Phönizier scheinen es zuerst verstanden zu haben, aus den Eisenerzen ein stahlartiges Eisen zu bereiten, welches vorzugsweise zu Waffen verarbeitet wurde, wenigstens war es noch lange nach dem trojanischen Kriege bei den Griechen so wenig bekannt, dass Homer das Eisen nur als eines sehr seltenen Metalles Erwähnung thut.

Die später in griechischen Besitz gelangten Eisenbergwerke der Insel Creta erklärt Herodot ausdrücklich für phönizisch und hier scheinen die Griechen erst die Eisengewinnung kennen gelernt zu haben, welche sie später auf den Inseln Euboea, Cypern, Rhodos und Melos ausübten. Von Griechenland ging die Kunst des Eisenschmelzens nach Italien, auf welche Weise jedoch die Römer aus den reichen Eisenerzen, welche sie in allen Provinzen fanden, das Eisen erzeugten, darüber haben wir nur sehr unvollkommene Nachrichten. Wahrscheinlich war ihr Schmelzverfahren ein ähnliches, wie das noch heute in Spanien übliche in den catalonischen Feuern. Plinius bemerkt darüber, die Schmelzmethode sei dieselbe gewesen, wie bei der Gewinnung des Kupfers, doch berichtet Diodorus, dass die Eisenerze auf der Insel Elba in künstlich gebauten Oefen und bei einem starken Feuer verschmolzen worden seien. Das erblasene Product war ein stahlartiges Schmiedeeisen, welches, wie es scheint, mit Handhämmern zusammengeschlagen (gezängt) wurde, um die eingeschlossene Schlacke auszupressen und das Eisen zu verdichten, worauf man es in Stücke schlug und an die Kaufleute verkaufte, die damit einen ausgebreiteten Handel trieben. Als später das Holz auf der Insel Elba seltener wurde, verarbeitete man, nach Plinius und Strabo, die reichen Erze dieser Insel auch auf dem Festlande. Auch in Britannien müssen bedeutende Eisenhütten bestanden haben, wie aus den zahlreichen Schlackenhalden und den in ihrer Nähe gefundenen Inschriften zu schliessen ist. Diese Schlacken sind jedoch meistens noch so reich, dass sie über 50 Proc. Eisen enthalten, und im vorigen Jahrhundert grösstentheils wieder verhüttet wurden. Ausserdem erzeugten die Römer viel Eisen in Cappadocien, auf der Insel Temesa in Noricum (Steyermark), Spanien, im oberen Elsass und in Ungarn. Bei den germanischen Völkern wurde die Eisengewinnung erst sehr spät bekannt, wenigstens giebt Tacitus an, dass zu seiner Zeit bei ihnen eiserne Waffen noch sehr selten gewesen seien. Von dem an den Ufern der March in Mähren wohnenden celtischen Stamme der Gothinen, welche, nach Tacitus, den Sarmaten und Quaden tributair waren, wurde jedoch Eisen gewonnen, und von ihnen scheint diese Kunst im ersten Jahrhundert nach dem nordöstlichen Deutschland gekommen zu sein. Die westlichen deutschen Stämme scheinen das Eisenschmelzen von den Römern gelernt und zur Zeit der Völkerwanderung bereits mit vielem Erfolge ausgeführt zu haben. Zur Zeit Carl's des Grossen hatte das Eisen bereits allgemein die Bronze in der germanischen Bewaffnung verdrängt, während dieses in den italischen Heeren damaliger Zeit weniger der Fall gewesen zu sein scheint. Als Carl gegen die Longobarden zog, und König Desiderius von einem hohen Thurme Pavias das feindliche Heer zu erspähen suchte, sagte der ihm befreundete Fürst Otker: „Wenn Du siehst, dass auf den Feldern ein eisernes Saatfeld starrt, und dass der Po und Tessin mit dunkeln eisenfarbenen Meereswogen gegen die Mauern unserer Stadt anschwellen, dann wisse, dass Carl naht.“ Der Chronikschreiber dieses Feldzuges, der Mönch von St. Gallen, sagt von Carl's Heer: „Eisen erfüllte die Wege und Felder, die Strahlen der Sonne wurden vom Glanz des Eisens zurückgeworfen; dem kalten Eisen bezeugte das vor Schrecken erstarrte Volk seine Huldigungen, und bis tief in die Erde drang das Entsetzen vor dem Eisen. Durch das Eisen wurde die Festigkeit der Mauern erschüttert

und vor dem Eisen der Alten erbebte selbst der Muth der Jünglinge.“ — Im späteren Mittelalter vervollkommnete sich die Kunst des Eisenschmelzens bei den germanischen Völkern immer mehr, und die Skandinavier und Thüringer werden namentlich als geschickte Panzer- und Waffenschmiede gerühmt. Während bis dahin die Eisenerze in niedrigen Heerden oder Gruben zu einem stahlartigen Eisen reducirt wurden, scheinen erst gegen Ende des Mittelalters die etwas höheren Stück- oder Wolfsöfen aufgekommen zu sein, die sich in der Grafschaft Henneberg in Thüringen noch bis zum Beginn dieses Jahrhunderts erhalten haben. Auch mit diesen Apparaten konnte nur ein stahlartiges bei den damaligen Einrichtungen unschmelzbares Product erhalten werden; erst in der Mitte des 14. Jahrhunderts zeigen sich in Thüringen Spuren von kleinen Hohöfen, in welchen man ein giessbares Roheisen bei Holzkohlen erzeugte. Die Anwendung von Steinkohlen oder Cokes wurde zuerst gegen Ende des 17. Jahrhunderts in England versucht, und gegen Ende des vorigen auf dem Continente zu Gleiwitz in Schlesien zuerst eingeführt.

Da es ausschliesslich die Oxyde des Eisens, deren Hydrate und Verbindungen mit Kohlensäure oder Kieselsäure sind, welche zur Eisengewinnung Anwendung finden (s. S. 608), so müssen dieselben durch eine Reduction in der Glühhitze in den metallischen Zustand übergeführt werden; da aber das weiche Eisen mit gewöhnlichen Mitteln nicht schmelzbar ist, so kann eine Gewinnung im Grossen nur dann stattfinden, wenn das reducirte Metall in eine schmelzbare Verbindung mit Kohlenstoff (Roheisen) übergeführt wird, aus welcher dann wieder durch Oxydation des Kohlenstoffes (Frischprocess) ein weniger stark kohlenhaltiges Eisen (Stahl und Schmiedeeisen) dargestellt wird. Die directe Gewinnung des Stahls und Schmiedeeisens aus den Erzen, welche in den früheren Zeiten allein bekannt war, wird zwar in Catalonien heute noch ausgeführt und in einigen neuen später zu beschreibenden Processen angestrebt, doch hat sie gegen die indirecte Darstellung aus Roheisen ganz an Bedeutung verloren.

a. Gewinnung des Roheisens [1])

Zur Eisengewinnung werden verschiedene natürlich vorkommende Eisenverbindungen, die Eisenerze (s. d. Art. S. 608), benutzt, in neuerer Zeit hat man auch die Schlacken von Frischfeuern, Schweiss- und Puddelöfen, die lange als werthlos betrachtet wurden, in ausgedehnterer Weise zur Roheisengewinnung benutzt.

Die Vorbereitung der Eisenerze zum Schmelzprocesse besteht wesentlich in drei Operationen, im Waschen, wenn ihnen viele erdige Bestandtheile (Thon) anhängen, welche die Schmelzung erschweren würden, im Abwittern an der Luft, wodurch die Erze lockerer, d. i. besser aufgeschlossen werden, endlich im Abrösten und Auslaugen, zur Entfernung flüchtiger Bestandtheile (Wasser, Kohlensäure), sowie schädlicher Beimengungen (Schwefel, Arsen).

Unter Abwittern oder Abliegen der Eisenerze an der atmo-

---

[1]) Literatur: Karsten, Handb. d. Eisenhüttenk. 5. Aufl. Berlin 1841. — Le Blanc u. Walther, prakt. Eisenhüttenk., deutsch von Hartmann, Weimar 1837. — Valerius, Handb. d. Eisenfabrikation, deutsch von Hartmann, Freiberg 1851 u. 1853. — Scheerer, Lehrb. d. Metallurgie, Freiberg 1848. — Kerl, Handb. d. metallurgischen Hüttenk. Bd. III. Freiberg 1855.

sphärischen Luft versteht man die Veränderungen, welche sie erleiden, wenn sie in von Zeit zu Zeit umgewendeten Haufen längere Zeit dem Einflusse der Witterung (Luft, Feuchtigkeit, Frost, Sonnenwärme) ausgesetzt sind. Dieselben bestehen hauptsächlich darin, dass unhaltige fest mit dem Erze verwachsene erdige Substanzen mürbe werden, ihren festen Zusammenhang verlieren und sich dann leicht abtrennen lassen; dass ferner die Erze poröser und für die beim Hohofenprocesse reducirend wirkenden Gase leichter zugänglich werden; dass endlich die eingemengten Schwefelmetalle (Schwefelkies, Magnetkies, Kupferkies) durch Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit eine Zersetzung (Oxydation) erleiden und als schwefelsaure Salze (Vitriole) gleichzeitig mit schon vorhandenem oder erst gebildetem Gyps und Bittersalz durch den Regen ausgewaschen werden. Wie die Schwefelmetalle verhalten sich auch die Schwefel-Arsenmetalle, namentlich der Arsenkies, welcher allmälig in schwefelsaures Eisenoxydul und arsenige Säure zersetzt wird. Die arsenige Säure ist zwar in Wasser schwer löslich, doch wird sie mit der Zeit aus den Erzen fast vollständig ausgewaschen. Das Abliegen an der Luft ist selbst für diejenigen Eisenerze vortheilhaft, welche viel kohlensauren Kalk und Magnesia neben Schwefel- und Magnetkies enthalten. Es erfolgt nämlich allmälig eine Zersetzung der Schwefelmetalle, und durch Umsetzung der hierbei gebildeten schwefelsauren Salze mit kohlensauren Erdalkalien bildet sich einerseits Gyps und Bittersalz, die durch das atmosphärische Wasser ausgelaugt und fortgeführt werden, und andererseits kohlensaures Eisenoxydul, das bald sich in Eisenoxydhydrat umwandelt.

Wird ein solches Erz geröstet, so geht der Zersetzungsprocess nicht allein leichter vor sich, sondern es wird auch ein besseres Eisen erzielt. Befindet sich das Eisen in dem Erze nicht schon als Oxyd, so wird durch den Verwitterungsprosess nicht immer eine höhere Oxydation erzielt. Magneteisenstein, der gewöhnlich sehr dicht ist, verändert sich fast gar nicht, wogegen im Spatheisenstein und Sphärosiderit das Eisenoxydul allmälig in Eisenoxyd verändert wird. Eine solche Umwandlung kann man schon sehr häufig auf der ursprünglichen Lagerstätte beobachten. Da nun manche Eisenerze durch einen einfachen Verwitterungsprocess sich nicht vollständig für die Verschmelzung vorbereiten lassen, und zwar am unvollständigsten, wenn sie bei grosser Dichtheit auch noch Schwefelmetalle oder Schwefelarsenmetalle eingemengt enthalten, die für die Erzeugung von Roheisen höchst nachtheilig sind, man auch nicht immer so viel Erze vorräthig hat, um sie Jahre lang liegen lassen zu können, so unterwirft man sie besser dem Röstprocesse.

Das Rösten der Eisenerze, wesentlich ein mehr oder weniger langes Glühen derselben bei Luftzutritt, bezweckt in der Regel Folgendes: 1. eine Verminderung des festen Zusammenhanges der natürlichen Verbindung, nämlich ein Mürbemachen der grossen Stücke, wobei zuweilen eine Volumenvermehrung stattfindet, um sie leicht bis zur Grösse eines Hühnereies oder einer Wallnuss zerkleinern zu können; 2. eine Oxydation der eingemengten Schwefel- und Schwefelarsenmetalle, und dabei mit einer theilweisen Verflüchtigung ihrer elektronegativen Bestandtheile in oxydirtem Zustande; 3. eine Verflüchtigung von Wasser und Kohlensäure bei solchen Erzen, die entweder Eisenoxyd an Hydratwasser oder Eisenoxydul an Kohlensäure gebunden enthalten;

4. beim Kohleneisenstein (*black band*) eine Verbrennung der eingemengten Steinkohle und Verflüchtigung des grössten Theiles seines Schwefelgehaltes.

In der Regel werden alle Eisenerze geröstet, selbst solche, welche frei von schädlichen Beimengungen sind, vorzüglich dann, wenn sie in niedrigen Schachtöfen verschmolzen werden sollen, weil sonst leicht weisses Roheisen neben dunkelgefärbter eisenhaltiger Schlacke entsteht. Nur die milden mulmigen nichtsteinigen Erze werden nicht geröstet, wenn sie sonst hinreichend rein sind.

Das Rösten der Eisenerze geschieht in Meilern oder Haufen, in Röststadeln und in Schachtöfen, mit geschichtetem Brennmaterial oder Flammenfeuer.

Das Rösten in Haufen oder Meilern geschieht auf die Weise, dass man auf dem geebneten Boden einen Rost oder sogenanntes Röstbett, aus Holz oder anderen Brennmaterialien (Lösche von Kohlen und Cokes) ausbreitet, welches 24 bis 26 Fuss breit sein kann, und auf welcher die erste Erzschicht so aufgeschüttet wird, dass an den Seiten in gewissen Entfernungen offene Räume, sogenannte Feuergruben, bleiben; diese 18 bis 21 Zoll hohe Erzschicht lässt man nur aus grösseren Stücken bestehen. Auf dieselbe setzt man eine zweite Schicht von Brennmaterial, auf sie eine neue Erzschicht aus kleineren Stücken, endlich eine dritte Brennstoffschicht und eine letzte Erzschicht. Die ganze Oberfläche des Rösthaufens, der die Form einer abgestumpften Pyramide hat, wird mit feinem Erzstaube bedeckt, wie dieses mit Kohlenlösche bei einem gewöhnlichen Meiler geschieht. Der Haufen wird alsdann durch Feuer, welche in den Feuergruben angemacht werden, entzündet und brennt allmälig in Zeit von 2 bis 3 Monaten langsam aber vollständig durch, und verringert demgemäss sein Volumen, indem der Brennstoff allmälig verzehrt wird. Das Rösten in Stadeln geschieht in einem von 6 bis 12 Fuss hohen Mauern auf drei Seiten eingeschlossenen Raume (einer Stadel), welche an der vierten Seite offen ist, in ganz ähnlicher Weise, wie in den Haufen, indem sich statt der Feuergruben in den Mauern in gewissen Entfernungen Feuerlöcher und über diesen in 2 bis 3 Reihen verschliessbare Zuglöcher befinden. Die Einschichtung einer Stadel geschieht wie bei den Haufen, indem auf den Boden ein Rostbett, darauf eine Erzschicht und endlich abwechselnd Schichten von Brennmaterial und Eisenerz ausgebreitet werden. Die Stadeln haben vor den Haufen nur den Vortheil, dass sie die Hitze besser zusammenhalten und daher weniger Brennstoff und Zeit in Anspruch nehmen.

Das Rösten in Oefen endlich geschieht gewöhnlich mit geschichtetem Brennmaterial, in Oefen, welche gewöhnlichen Kalköfen sehr ähnlich und am Boden mit einem beweglichen Roste aus eisernen Stäben versehen sind. Die Füllung eines solchen Ofens geschieht gleichfalls durch abwechselnde Schichtung von Brennstoff und Erz, welches letztere allmälig niedersinkt, wie das entzündete Brennmaterial verbrennt, und dann geröstet, nachdem einzelne Roststäbe herausgezogen sind, aus dem Ofen herausfällt. Erze, welche Schwefel und Arsen enthalten, müssen langsam geröstet werden, und zwar so, dass man täglich nur $^1/_8$ bis $^1/_4$ des Ofeninhaltes herauszieht. Die Röstöfen mit Flammfeuerung haben am Boden keinen Rost zum Herausziehen, aber ausserhalb des Ofens, etwas tiefer als seine Sohle,

2 bis 3 kleine Feuerröste, welche für Steinkohlen- oder Holzfeuerung eingerichtet sind, und von denen die Flamme durch kurze Canäle (Füchse) in den nur mit Erzen gefüllten Ofen gelangt, zwischen denen sie emporsteigt. Die Auszuglöcher für den Eisenstein befinden sich zwischen je zwei Feuerungen, und die Sohle des Ofens hat statt des Rostes in der Mitte eine kegelförmige Erhöhung, von welcher die Erze leicht den Ziehöffnungen zurollen. Statt der gewöhnlichen Flammfeuerung benutzt man in neuerer Zeit sehr häufig die aus den Hohöfen entweichenden brennbaren Gase (Gichtgase), welche aufgefangen, in diese Feuerstätten geleitet und hier mit Luft gemengt werden. Diese Röstung geschieht demnach mit einem Brennstoffe, der sonst verloren gegangen sein würde; auch entwickelt man in Gasgeneratoren aus Brennmaterialabfällen absichtlich brennbare Gase, welche man in gleicher Weise verwendet.

Endlich wendet man bei der Röstung der Eisenerze in Schachtöfen, nach Nordenskjöld's Methode, auch Wasserdampf (s. S. 1012) an, welcher durch feine Röhren in den Ofenraum eingeführt wird und von dessen Wirkung weiter unten die Rede sein soll.

Der Röstverlust entsteht durch Austreibung von Wasser und Kohlensäure; er wird aber zum Theil wieder aufgewogen durch die Aufnahme von Sauerstoff bei Erzen, welche Eisenoxydul enthielten. Man rechnet durchschnittlich folgende Verlustprocente: Magneteisenstein 3 bis 5, Eisenglanz, Rotheisenstein, Glaskopf 3 bis 5, Brauneisenstein 10 bis 18, Raseneisenstein 8 bis 20, Spatheisenstein 28 bis 40, Sphärosiderit 18 bis 30, Kohleneisenstein 36 bis 44; Kieseleisenstein und Frischschlacken verlieren etwas hygroskopisches Wasser, nehmen aber wieder so viel Sauerstoff auf, um den Verlust auszugleichen. Nach der Röstung absorbiren die Erze bald wieder Wasser aus der Luft, und zwar beträgt diese Wasseraufnahme 4 bis 6 Proc. je nach der Dichtigkeit der gerösteten Erze.

Die chemischen Vorgänge beim Rösten der Eisenerze sind meist ziemlich einfacher Natur. Findet das Rösten bei gehörigem Luftzutritt statt, so geht das im Erze befindliche an Eisenoxyd oder Kohlensäure gebundene Eisenoxydul nach und nach in dieses über, so dass namentlich der natürliche Magneteisenstein, sowie der durch Rösten von Spatheisenstein, in Folge der Umänderung eines Theiles des Eisenoxydules auf Kosten der Kohlensäure in Oxyd, entstandene künstliche Magneteisenstein, an der Oberfläche der einzelnen Stücke mehr oder weniger in Oxyd verwandelt ist. Etwas anders verhält sich der Kohleneisenstein, dessen Kohle fast nur zu Kohlenoxydgas verbrennt, welches mehr reducirend als oxydirend einwirkt.

Wenn das Rösten der Eisenerze, gleichviel ob in Haufen, Stadeln oder Oefen, gut erfolgen soll, so ist nicht allein darauf zu sehen, dass der richtige Hitzgrad angewendet wird, sondern dass auch alle Erzstücke bei gehörigem Luftzutritt demselben eine hinreichend lange Zeit ausgesetzt sind, damit sie bis in ihr Innerstes gehörig durchglühen können. Der Grad der Hitze oder die Stärke des Feuers ist für die verschiedenen Erze verschieden, und von Wichtigkeit, indem bei solchen, welche überwiegend aus Eisenoxyd-Oxydul bestehen, oder welche Silicate enthalten, leicht eine Sinterung entsteht. Dieser Uebelstand muss aus dem Grunde sorgfältig vermieden werden, weil in einem gesinterten Erze die oxydirbaren schädlichen Substanzen dann

nicht weiter oxydirt werden können und das Erz zu wenig Porosität besitzt, um im Hohofen von den reducirenden Gasen hinreichend durchdrungen zu werden; es gelangt daher auch nur zum Theil zur Reduction, während der Rest verschlackt wird. Erze, welche die Eigenschaft zu sintern nicht besitzen, können unbeschadet bis zur lichten Rothgluth erhitzt werden, andere dagegen, welche wegen einer Beimengung von Silicaten oder Kieseleisenstein diese Eigenschaft zeigen, dürfen nur einer mässigen Rothglühhitze ausgesetzt werden.

Ist der Hitzgrad bei der Röstung nicht hoch genug, so kann der Zweck des Processes gar nicht oder nur zum Theil erreicht werden, weil namentlich die dichten Erze nicht gehörig durchglühen, daher auch nicht mürbe genug werden, und die Oxydation der eingemengten Schwefel- und Schwefelarsen-Metalle im Innern jedes Stückes gar nicht stattfindet. Wenn durch einfaches Glühen das Wasser und die Kohlensäure des Erzes ausgetrieben werden konnte, so ist das nicht der Fall mit den für die Darstellung von Roheisen schädlichen Bestandtheilen in dem beigemengten Schwefelkies, Magnetkies, Kupferkies u. s. f., zu denen sich oft auch noch schwefelsaure und phosphorsaure Salze gesellen. Sollen die Schwefel- und Schwefelarsenmetalle vollständig in Oxyde umgewandelt werden, so kann das unter nachstehenden Bedingungen erfolgen: 1. Es müssen die Erze so beschaffen sein, dass sie durch Rösten eine gewisse Porosität erlangen, welche der Luft den Zutritt zu den Beimengungen gestattet; 2. muss die Erhitzung so geschehen, dass noch hinreichend viel unzersetzte Luft in die Erze dringen kann, dass dieselbe also nicht schon vorher Gelegenheit hat, ihren freien Sauerstoff abzugeben, was z. B. in den Röstöfen mit geschichtetem Brennmaterial immer der Fall sein wird; 3. es müssen die Erzstücke in geeigneter Grösse eine hinreichend lange Zeit bei ununterbrochenem Luftzutritt in einer geeigneten Hitze verweilen können, damit eine vollständige Oxydation bewirkt wird. Unter diesen Bedingungen giebt der eingemengte Schwefelkies, FeS_2, sobald er nicht mit Kohle in unmittelbarer Berührung ist, zuerst fast die Hälfte seines Schwefels ab, welcher zwar dampfförmig frei, aber sogleich durch den Sauerstoff der Luft oder des Eisenoxydes zu schwefliger Säure oxydirt wird. Es bleibt eine Verbindung zurück, von der Zusammensetzung des Magnetkieses, Fe_7S_8; die schweflige Säure entweicht theils als solche, theils geht sie durch Contact auf Kosten der in die Poren eindringenden Luft in Schwefelsäure über und wirkt auf vorhandenes Eisenoxyd-Oxydul oxydirend ein. Auch der Kupferkies, $Cu_2S + Fe_2S_3$, giebt etwas Schwefel ab, während $Cu_2S + FeS$ zurückbleibt. Arsenkies, $FeS_2 + FeAs$ verliert etwas Arsen, welches dampfförmig in die Poren der Erzstücke übergeht, hier aber oxydirt wird und grösstentheils entweicht, während FeS zurückbleibt; zuweilen wird auch etwas arsensaures Eisenoxyd gebildet. Der Theil des Eisenoxydes, welcher zur Oxydation mitgewirkt hat, geht in Eisenoxyd-Oxydul über. Die auf eine niedrigere Schwefelungsstufe gebrachten Verbindungen gelangen dann theils durch die im Contact gebildete Schwefelsäure zur Oxydation und verwandeln sich erst in schwefelsaure und freie, später nur in freie Metalloxyde, auch wird das von der schwefligen Säure reducirte Oxyd-Oxydul wieder in Eisenoxyd übergeführt. Schwefelsaure Metalloxyde werden gleichfalls in freie Oxyde umgewandelt. Dagegen erleiden schwefelsaurer Baryt, schwefelsaurer Kalk, sowie phosphor-

saure und arsensaure Salze keine wesentliche Veränderung. Kohlensaure Erdalkalien werden unter Abgabe ihrer Kohlensäure durch Einwirkung der Schwefelsäure und schwefligen Säure in schwefelsaure Salze (Gyps, Bittersalz) umgeändert.

Kann eine der obigen drei Bedingungen nicht erfüllt werden, so fällt auch das Resultat der Röstung anders aus; ist z. B. das Eisenerz von so dichter Beschaffenheit, dass es selbst bei längerem Glühen nicht hinreichend porös wird, um das Eindringen der Luft zu gestatten, so werden die eingemengten Schwefelmetalle zwar nach und nach auf eine niedrigere Schwefelungsstufe gebracht, erleiden aber keine Oxydation. Ist ferner die Luft durch Kohlenstoff und Wasserstoff schon eines grossen Theiles ihres freien Sauerstoffes beraubt worden, das Erz aber hinreichend porös, so bleiben noch unzersetzte Schwefelmetalle bestehen, während sich nur ein Theil in schwefelsaure und basisch-schwefelsaure Metalloxyde verwandelt hat, ein Resultat, welches sich ganz besonders beim Kohleneisenstein herausstellt, dessen Schwefelkies in unmittelbarer Berührung mit Kohle die Hälfte seines Schwefels dampfförmig abgiebt, der zum Theil als Schwefelkohlenstoff, zum Theil als Schwefelwasserstoff entweicht und sich zu Fe S umändert, das nur eine sehr unvollständige Oxydation erfährt. Wird endlich das Erz nicht lange genug erhitzt, so findet ebenfalls nur eine unvollständige Oxydation der Schwefelverbindungen statt. Wenn es nun hiernach leicht geschehen kann, dass bei einer gewöhnlichen Röstung in Haufen, Stadeln oder Oefen noch ein Theil des Schwefels theils als Schwefelsäure an Eisenoxydul oder Eisenoxyd, theils auch in noch unverändertem Zustande an Eisen gebunden zurückbleibt, so geht daraus hervor, dass der Zweck der Röstung auch nicht immer vollständig erreicht wird. Können die obigen Bedingungen, unter denen die in Eisenerzen eingemengten Schwefel- und Schwefelarsenverbindungen durch die gewöhnliche Röstung in Oxyde verwandelt werden, wie z. B. bei den Kohleneisensteinen nicht erfüllt werden, so ist es zweckmässig, die gerösteten Erze noch einem Verwitterungsprocesse zu unterwerfen, der mit einem Auslaugeprocesse verbunden ist. Hierbei ist es aber nicht gleichgültig, ob bei der Röstung schon eine theilweise Oxydation der eingemengten Schwefelmetalle erfolgt ist oder nicht. Soll nach der Röstung ein Auslaugen und Verwittern stattfinden, so wird es immer rathsam sein, die Röstung so zu leiten, dass sich die Schwefelmetalle durch Abgabe von Schwefel auf eine niedrigere Schwefelungsstufe begeben, ohne dass dabei noch basisch schwefelsaure Metalloxyde entstehen, welche, wenn sie nicht bei dem Verwitterungsprocesse in Folge weiterer Oxydation der betreffenden Schwefelmetalle unter Einwirkung der atmosphärischen Luft in neutrale Salze mit verwandelt werden, in Wasser unauflöslich sind. Das bei einer nicht zu hohen Temperatur auf eine niedrigere Schwefelungsstufe zurückgeführte Schwefeleisen, welches in der Regel als Hauptbestandtheil der eingemengten schädlichen Substanzen anzusehen ist, verwittert in Folge seiner geringen Dichtigkeit unter dem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit ziemlich leicht, ändert sich nach und nach in schwefelsaures Eisenoxydul um und veranlasst in diesem Zustande andere Schwefelmetalle, die für sich auf dem bezeichneten Wege nicht so leicht oxydirt werden, zu leichterer Oxydation, so dass neben dem Eisensalze auch andere Metallsalze nebst Gyps und Bittersalz durch Auslaugen entfernt werden können.

Um dieses zu erreichen, werden die durch Röstung etwas aufgelockerten Erze, während sie noch glühend sind, in Wasser abgelöscht, hierauf noch mehr zerkleinert und in diesem Zustande in flachen Haufen zusammengestürzt oder auf besondere Bewässerungsbühnen gebracht und dem Verwittern und Auslaugen unterworfen. Der Verwitterungsprocess tritt sehr bald ein; es bildet sich durch Aufnahme von Sauerstoff schwefelsaures Eisenoxydul, welches durch Wasser gelöst und entfernt wird. Fehlt es hierzu an der nöthigen Menge Wasser, so kann leicht der Fall eintreten, dass die Luft auf die Salzlösung zersetzend einwirkt, indem sich wasserfreies neutrales $Fe_2O_3 . 3SO_3$ und wasserhaltendes basisches $2Fe_2O_3 . SO_3 + 6HO$ schwefelsaures Eisenoxyd bildet, welches letztere, da es nicht in Wasser löslich ist, sich als eine gelbbraune schlammige Masse ausscheidet. Hieraus ist ersichtlich, wie nothwendig es ist, zur vollständigen Entfernung des Schwefels auf eine vollkommene Bewässerung zu halten. Sind die Erze nur bei geringen Hitzgraden geröstet, so geht die Verwitterung ziemlich rasch, zuweilen schon in einem Jahre, zuweilen in noch kürzerer Zeit von statten; ebenso wird auch das Eisenoxydul viel schneller in Oxyd verwandelt, als bei der freiwilligen Verwitterung ohne vorangegangene Röstung. Das Auslaugen muss mit Wasser geschehen, welches frei von schwefelsauren Salzen ist, am besten mit Regenwasser, das über das aufgestürzte Erz geleitet und auf ihm gleichmässig vertheilt wird. Die Auslaugung ist beendet, wenn das abfliessende Wasser mit Kaliumeisencyanid und Chlorbarium keine Reaction mehr zeigt. Ein Gehalt von basisch-schwefelsauren, arsensauren und phosphorsauren Salzen, die in Wasser unlöslich sind, kann nur durch eine besondere chemische Untersuchung ermittelt werden. Obgleich es nicht möglich sein wird, auf die beschriebene Weise die Erze von ihrem Schwefelgehalte absolut zu befreien, so kann derselbe doch auf ein solches Minimum herabgebracht werden, dass er für den Hohofenbetrieb durch einen hinreichenden Zuschlag von Kalk unschädlich gemacht werden kann. Was den Kupfergehalt der Eisenerze betrifft, so kann er auf obige Weise in den meisten Fällen ziemlich vollständig entfernt werden, indem selbst das freie Kupferoxyd, wenn es überhaupt gebildet sein sollte, in den sauren Eisenlösungen auflöslich ist und fortgeführt werden kann. Dagegen hat Lüders[1]) durch vielfache Versuche mit kupferhaltigen Spatheisensteinen ermittelt, dass der ganze Kupfergehalt in den Erzen verbleibt, sobald diese kohlensaure Erdalkalien enthalten, indem sie nach der Röstung im kaustischen Zustande stets das gebildete schwefelsaure Kupferoxyd wieder zersetzen.

Was schliesslich die Anwendung des Wasserdampfes[2]) beim Rösten der Eisenerze betrifft, so geschah dieselbe zuerst nach der Angabe von v. Nordenskjöld auf dem Eisenwerke Dals-Bruck in Finnland, später auf vielen anderen Werken Russlands, in der neuern Zeit unter anderen auch auf Vorwärtshütte bei Waldenburg in Schlesien. Wenn die Eisenerze in nicht zu grossen Stücken in einem Schachtröstofen unter Zuführung von Wasserdämpfen durch Holzfeuer so erhitzt werden, dass möglichst wenig unzersetzte atmosphärische Luft mit in den Ofen tritt, und wenn dabei die Eisenerze so beschaffen sind, dass sie durch

[1]) Berg- und hüttenm. Zeitung, S. 405

[2]) Berg- und hüttenm. Zeitung 1853, S. 659.

Erhitzen bis zum lebhaften Rothglühen so porös werden, wie nöthig ist, um den mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials gemengten Wasserdämpfen Zutritt zu gestatten, so ist auch anzunehmen, dass die eingemengten Schwefel- und Schwefelarsenmetalle bei hinreichend langem Verweilen in hoher Temperatur zersetzt und die an Schwefel und Arsen gebundenen Metalle vollständiger in freie Oxyde umgewandelt werden, als bei dem gewöhnlichen Röstverfahren ohne Anwendung von Wasserdämpfen. Sind dagegen die Erze zu dicht, um in stärkerer Hitze porös zu werden, wie z. B. manche Magneteisensteine und Rotheisensteine, so wird der Erfolg der Röstung ein geringerer sein. Obgleich Holz uud Hohofengase oder direct erzeugte brennbare Gase sich als Brennmaterial am besten zu einer derartigen Röstung eignen, weil sie keine russige Flamme haben, so verwendet man doch auch flammende Steinkohlen zu diesem Zwecke. Auf Eisenhüttenwerken, auf denen man die Hohöfen mit Holzkohlen betreibt und wo viel Kohlenlösche entsteht, benutzt man diese gewöhnlich zum Rösten in Oefen mit geschichtetem Brennmaterial; dieses Verfahren hat bei Anwendung von Wasserdämpfen den Nachtheil, dass diese durch die glühenden Kohlen unter Bildung von Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas zersetzt werden, daher auf die Schwefelmetalle nur sehr schwach einwirken können. Ein ähnliches Resultat würde sich ergeben, wenn Kohleneisenstein, der stets Kohle beigemengt enthält, unter Zuführung von Wasserdämpfen geröstet werden sollte.

Endlich ist noch der Molekularveränderungen zu erwähnen, welche bei dem Rösten gewisser Eisensteine stets vorkommen. Werden nämlich dichte feinkörnige Magneteisensteine bei der Röstung längere Zeit einer starken Glühhitze unterworfen, so findet in ihnen eine Molekularveränderung statt, die sich dadurch äussert, dass die einzelnen Erzstücke beim Zerschlagen einen grossblättrig-krystallinischen Bruch zeigen, welcher bei den rohen Erzen nicht vorhanden war und das Eindringen der reducirenden Gase im Hohofen wesentlich erleichtert. Aehnlich ist das Verhalten der gerösteten Spatheisensteine, welche bei der Erhitzung ihre Kohlensäure verloren und sich in Magneteisenstein umgewandelt haben. Bei diesen verliert sich die dem kohlensauren Eisenoxydul eigenthümliche rhomboëdrische Spaltbarkeit, statt welcher eine dem Magneteisenstein angehörige octaëdrische eintritt. In beiden Fällen muss also während der Röstung eine Veränderung in der Lage der Moleküle eingetreten sein, welche für den eigentlichen Zweck der Röstung (auch wenn die Erze sonst keine schädlichen Beimengungen enthielten), die Aufschliessung, nur günstig sein kann.

Die Eisenerze können bei der Roheisenerzeugung nicht ohne Weiteres in dem Hohofen verschmolzen werden, vielmehr verlangen sie, wegen der unumgänglich nöthigen Schlackenbildung, den Zusatz gewisser Substanzen, der Zuschläge, welche den Schmelzprocess wesentlich erleichtern. Die Zuschläge sind mineralische Substanzen, welche ausser dem eben berührten, oft auch noch den Zweck haben, schädliche Beimengungen (Schwefel, Phosphor) zu absorbiren. Je nach dem Zwecke, welchen sie befördern sollen, zerfallen sie in drei Classen, nämlich sie sind acide oder saure, wenn sie den Säuregehalt der Schlacken (Kieselsäure, Thonerde), basische, wenn sie den Basengehalt, endlich neutrale, wenn sie die Menge derselben vermehren sollen. Die gute Wahl der Zuschläge besteht darin, dass

sie in der zur Erzeugung einer bestimmten Roheisenart erforderlichen Temperatur schmelzbare Silicate bilden, die möglichst wenig Eisen enthalten. Mit der Bildung einer gewissen Menge Schlacken hängt immer eine qualitativ und quantitativ vortheilhafte Eisenproduction zusammen, sie beträgt erfahrungsmässig bei Holzkohlenhohöfen für Frischereiroheisen 120 bis 170 Theile, für Gussroheisen 230 bis 280, bei Cokeshohöfen für ersteres 137 bis 200, für letzteres 259 bis 298. Als acide Zuschläge verwendet man theils natürliche Silicate, Porphyr, Granit, theils künstliche Hohofenschlacken, selten reinen Quarz, weil derselbe sehr schwer auflöslich ist und meist fast unverändert durch den Hohofen geht. Basische Zuschläge hingegen, welche in weitaus grösster Menge angewendet werden, sind: thoniger Kalkstein und Mergel bei ganz kieselreichen Erzen, reiner Kalkstein bei kieselig-thonigen, Dolomit bei magnesiafreien Erzen. Flussspath ist bei strengflüssigen Erzen stets der vortrefflichste und wirksamste Zuschlag, indem er zur Bildung einer leicht- und dünnflüssigen Schlacke beiträgt. Statt des rohen Kalkes wendet man mit grossem Vortheil für den Ofengang und den Brennmaterialverbrauch in Belgien und dem Harze gebrannten Kalk[1]) als Zuschlag an. Als neutrale Zuschläge können gewisse kieselreiche Kalksteine, kalkige Grünsteine, Granatgesteine (Schweden) und gewisse nicht sehr kieselsäurereiche Hohofenschlacken genommen werden. Sie sind dann unentbehrlich, wenn die Eisenerze sehr rein, und fast ganz frei von erdigen Beimengungen sind, wie viele Magneteisensteine in Schweden und die Rotheisensteine von Elba. Die Zuschläge sollen ausser zur Beförderung der Schmelzbarkeit dazu dienen, das Roheisen gegen die Einwirkung der Gebläseluft zu schützen und die schädlichen Bestandtheile der Erze bei der Schlackenbildung aufzunehmen. So nehmen sehr basische kalkige Zuschläge stets den nach der Röstung noch vorhandenen Schwefel als Schwefelcalcium und zwar oft in so grosser Menge auf, dass die heisse Schlacke, mit Wasser begossen, unter starker Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerfällt. Gyps geht ebenfalls zu Schwefelcalcium, Schwerspath zu Schwefelbarium reducirt in die Schlacken. Ist der Phosphor im Erze an das Eisen gebunden, so bleibt er meist in dem Roheisen und wird nur zum kleinen Theile bei sehr grauem Roheisen durch Silicium verdrängt und in die Schlacke geführt; dagegen geht er fast vollständig in dieselbe über, wenn er an andere Beimengungen gebunden ist und die Zuschläge sehr basischer Natur sind. Das Arsen geht selten in das Eisen über, da es meistens durch die Röstung fortgeschafft werden kann; ist dieses aber dennoch der Fall, so wird das Eisen mürbe und das dargestellte Schmiedeeisen hat einen grossen Theil seiner Schweissbarkeit verloren. Mangan spielt bei der Roheisenerzeugung eine sehr wichtige Rolle, indem es als Oxydul mit verschiedenen Silicaten sehr gern leichtflüssige Schlacken bildet. Sind die Erze jedoch reich an Mangan, so reducirt sich stets ein Theil desselben und tritt in das Roheisen über. Hat dieses gleichzeitig viel Silicium aufgenommen, so pflegt sich beim Erstarren nach dem Abstiche aus dem Hohofen an der Oberfläche eine Verbindung von Silicium-Mangan abzuscheiden, welche sich jedoch an der Luft schnell oxydirt.

---

[1]) Dingler's Journ. Bd. CXIX, S. 353. Berg- und hüttenm. Zeitung. 1851, S. 201; 1853, S. 377; Karsten's Archiv 2 R. Bd. XXV, S. 436.

Um die schädlichen Beimengungen leichter abzuscheiden und eine dünnflüssige Schlacke zu erzeugen, sind in neuerer Zeit, namentlich in England, alkalische Zuschläge, nämlich Kochsalz, Soda oder Pottasche, empfohlen und theils auf der Gicht zugleich mit den Erzen aufgegeben, theils durch die Formen in den untersten Theil des Hohofens gebracht worden; jedoch ist der Erfolg, abgesehen von den sonstigen ökonomischen Verhältnissen, immer noch ein sehr problematischer gewesen.

Unter Gattiren der Eisenerze versteht der Hüttenmann ein Vermengen verschiedenartiger Eisenerze, um einen gewissen Durchschnittsgehalt und ein solches Verhältniss der die Erze begleitenden fremden Substanzen zu erzielen, wie sie sich für den Schmelzprocess und das Eisenausbringen am vortheilhaftesten erwiesen haben. Das Beschicken der Eisenerze hingegen bezweckt, ihren Erdengehalt durch Wahl passender Zuschläge zur Verschlackung zu disponiren, und hierdurch den Schmelzprocess und die Eisenerzeugung überhaupt möglich zu machen, indem ihr Erfolg sehr wesentlich von dem Mengenverhältnisse der Kieselsäure zu den Basen in der Beschickung abhängig ist. Hierbei verhält sich jedoch die Thonerde gegen die Kieselsäure nur so lange als Base, als ihr Sauerstoffgehalt den der Kieselsäure noch nicht übertrifft; ist dieses der Fall, d. h. sind andere stärkere Basen in der Beschickung in grosser Menge vorhanden, so tritt sie als Säure, Vertreterin der Kieselsäure, auf und bildet Aluminate. Die Zusammensetzung der Beschickung kann sehr verschieden sein, je nachdem man beabsichtigt, verschiedene Roheisensorten bei verschiedenen Temperaturen zu erblasen, oder je nach der Beschaffenheit der anzuwendenden Schmelzapparate. Es ist demnach vorzugsweise die Zusammensetzung der für eine gewisse Temperatur passenden Schlacke bei der Wahl der Zuschläge und Mengung der Erze mit einander zu berücksichtigen. Der Hüttenmann nennt nach dem verschiedenen Gehalt an Kieselsäure, mit welcher auch die Schmelzbarkeit der Schlacken abnimmt, Sub-, Singulo-, Bi- und Tri-Silicate, abweichend von der chemischen und mineralogischen Nomenclatur, und versteht darunter solche Verbindungen, in denen der Sauerstoff der Kieselsäure (Thonerde) die Hälfte ($6\,RO . SiO_3$), das Gleiche ($3\,RO . SiO_3$), Doppelte ($3\,RO . 2SiO_3$) und Dreifache ($RO . SiO_3$) des Sauerstoffes der Basen beträgt. Es würde demnach für weisses Roheisen, welches leichter schmilzt, im Allgemeinen eine niedrigere, für graues eine höhere Silicatstufe in der zu erzielenden Schlacke zu wählen sein. Doch richtet sich, wie angedeutet, die Wahl auch nach der Eigenthümlichkeit der Schmelzapparate. Bei den kleineren Holzkohlenhohöfen ist die verticale Ausdehnung des Verbrennungsraumes kleiner, als bei den grösseren Cokeshohöfen, was zur Folge hat, dass bei ersteren Schlacken, welche Bisilicate, bei letzteren solche, welche Singulosilicate sind, angestrebt werden müssen. Ferner gilt es als unumstössliche Regel, je höher der Gebläsewind erhitzt ist, desto niedriger muss die Beschickung silicirt werden, weil eine basische Schlacke die Reduction des Silicium, welches in das Roheisen übertreten würde, erschwert, eine saure sie dagegen erleichtert. Aus diesen Gründen hat man bezüglich des nöthigen Silicirungsgrades zu unterscheiden: Erze, welche schon die hinreichende Menge Kieselsäure enthalten, solche, welche zu arm daran sind, solche, welche zu arm an Basen sind und solche, denen Säure und Basen fehlen, d. h.

die zu wenig Schlacken geben. Es ist daher leicht einzusehen, wie wichtig es für den Hüttenmann ist, die chemische Zusammensetzung seiner Erze und Zuschläge, sowie der resultirenden Schlacken zu kennen, um danach für den jedesmaligen Zweck mit Hülfe der Stöchiometrie und unter Berücksichtigung der Gesetze der Isomorphie, die entsprechende Beschickung auswählen zu können.

Bei der Zusammensetzung einer Beschickung kommen wesentlich zwei Rücksichten in Betracht, nämlich die Schlackenbildung und die Qualität des Roheisens. Was die erstere betrifft, so muss im Allgemeinen die Menge der zu verschlackenden Erdarten so gewählt werden, dass eine Verbindung entsteht, deren Schmelzpunkt dem Temperaturmaximum des Hohofens und dem Schmelzpunkte des zu erzeugenden Productes in sofern entspricht, dass der der Schlacke bedeutend höher ist als letzterer, um die Bildung einer eisenoxydulhaltigen Schlacke zu vermeiden; dagegen muss er stets beträchtlich unter dem Temperaturmaximum, nie über demselben liegen, weil sonst gar keine Schmelzung erfolgen könnte. Unter den hier hauptsächlich in Betracht kommenden Silicaten von Kalk und Thonerde haben diejenigen den niedrigsten Schmelzpunkt, welche zwischen den Zusammensetzungen $3\,CaO \,.\, 2\,SiO_3 + Al_2O_3 \,.\, SiO_3$ und $3\,CaO \,.\, SiO_3 + 2\,Al_2O_3 \,.\, SiO_3$ liegen. Durch Hinzutritt von Mangan werden diese Schlacken leichtflüssiger, durch Magnesia strengflüssiger. In Rücksicht auf die Qualität des Roheisens kommen ausser der entsprechenden Schmelzbarkeit der Schlacke auch sehr die in der Beschickung enthaltenen Substanzen in Betracht, welche die Eigenschaften des Eisens beeinflussen. Für ein weiches zähes graues Roheisen, welches gleichzeitig zur Giesserei und Stabeisenbereitung tauglich sein soll, sind Mangan, Phosphor, Schwefel, sowie Eisensilicate in der Beschikkung zu vermeiden. Graues Eisen für feine Gusswaaren erzeugt man am besten aus phosphorhaltigen Eisenerzen. Gutes Roheisen, welches ein hartes Stabeisen geben soll, wird aus mangan- und kieselhaltigen Erzen erblasen; Roheisen, zur Stahlfabrikation bestimmt, erhält man aus sehr manganreichen Spath- und Brauneisensteinen. Sehr schwefelhaltige Erze erfordern vielen Kalk in der Beschickung, um den Schwefel zu binden und als Schwefelcalcium in die Schlacke zu führen u. s. f. Endlich ist bei der Zusammensetzung der Beschickung noch die Schlackenmenge in Betracht zu ziehen; dieselbe hängt grösstentheils von der Pressung des angewendeten Gebläsewindes ab, indem desto mehr Schlacke vorhanden sein muss, um das schmelzende Eisen vor der Oxydation durch den Wind zu schützen, je stärker die Pressung ist. So beträgt z. B. das Verhältniss von Roheisen zu Schlacke bei leichtflüssiger Beschickung und nur $^1/_2$ Pfund Pressung 1 : 0,4 dem Gewichte nach; in Belgien bei mittelflüssiger Beschickung und $3^1/_3$ Pfund Pressung 1 : 1; in ärmeren schwerschmelzenden Beschickungen wird das Verhältniss 1 : 2, ja in Galizien wird sogar bei einzelnen Holzkohlenhohöfen das Verhältniss wie 1 : 4,5 erreicht.

Die Erzeugung des Roheisens aus den Eisenerzen geschieht, wie mehrfach erwähnt, in eigenthümlichen Schmelzapparaten, den Hohöfen. Der Zweck des Hohofenprocesses ist, die Oxyde des Eisens durch anhaltendes Erhitzen in Berührung mit kohlenstoffhaltigen Substanzen (Brennmaterial, Ofengase) in den metallischen Zustand überzuführen, das regulinische Eisen durch Verbindung mit Kohlenstoff in

ein schmelzbares Roheisen zu verwandeln, und das Roheisen zu schmelzen, um von ihm die erdigen Bestandtheile der Erze und Zuschläge durch Schmelzen zu trennen. Demnach wird der Process folgende wesentliche Bedingungen zu erfüllen haben: die Vorwärmung der Beschickung, Reduction der Eisenoxyde, Kohlung des gebildeten Eisens und Schmelzung des Roheisens und der Schlacke. Die anzuwendenden Schmelzapparate müssen demnach so construirt sein, dass sie diesen Anforderungen entsprechen; es geschieht das am einfachsten in einem cylinderförmigen Raume, in welchem die Beschickung und das Brennmaterial schichtweise (in Gichten) übereinander liegen und vermittelst der am Boden einströmenden Luft, durch welche das Brennmaterial hier verbrannt wird, erhitzt werden. Der Schmelzraum für das Roheisen und die Schlacke wird dann dicht über dem Boden, der Kohlungsraum über diesem, der Reductionsraum noch höher liegen und der Vorwärmraum den obersten Theil des Apparates einnehmen. In dem Verhältnisse, wie nun unten der Brennstoff verbrannt und das Eisen geschmolzen wird, werden die höher liegenden Kohlen- und Erzschichten durch ihre Schwere nachsinken, und nachdem sie alle Bedingungen des Hohofenprocesses erfüllt haben, in den Schmelzraum gelangen. Diesen Bedingungen wurde in früheren Zeiten durch die sogenannten Luppen- oder Rennfeuer nur sehr unvollkommen, später durch die Stück- oder Wolfsöfen schon besser, endlich durch die Hohöfen, welche heute nur noch allein in Gebrauch sind, vollkommen entsprochen.

Die Construction eines Hohofens, welche aus nachstehender Fig. 68 (a. f. S.) ersichtlich, ist allmälig aus den früheren, viel niedrigeren Stücköfen, durch Erhöhung und Erweiterung derselben, hervorgegangen; dieser Schmelzapparat erhielt davon seinen Namen hoher Ofen, Hochofen oder Hohofen. Der innere Raum des Ofens, der Ofenschacht, zerfällt in drei Haupttheile, den eigentlichen Schacht *a*, die Rast *b* und das Gestell *c*. Bei vielen neueren Oefen befindet sich noch zwischen der Rast und dem Schacht ein cylindrischer auf der Abbildung nicht angegebener Raum, der Kohlensack; derselbe liegt also gerade da, wo der Ofen seinen grössten Durchmesser hat, und hat gewöhnlich eine Höhe von 2 bis 3 Fuss. Die obere Ausmündung des Schachtes heisst die Gicht. In dem untersten, parallelepipedischen Theile desselben, dem Gestell, liegen die Formen *d*, d. h. die mit Eisen oder Kupfer ausgefütterten Oeffnungen, durch welche die Gebläseluft in den Ofen strömt. In den Formen liegen die Düsen, konische Blechröhren, welche mit dem Gebläse in Verbindung stehen und in denen gewöhnlich Ventile angebracht sind, durch deren Stellung das ausströmende Windquantum regulirt wird. Ein Hohofen kann mit einer Form oder auch mit mehreren versehen sein; bei den ganz grossen 60 Fuss hohen Oefen in Schottland steigt ihre Zahl auf 7 und 9. Die Fig. 69 (a. f. S.) zeigt im horizontalen Durchschnitte zwei Formen, welche aus der von *d* herkommenden Windleitung von dem Gebläse gespeist werden. Den Theil des Gestelles, welcher über dem Niveau der Formen liegt, nennt man Obergestell, den tieferen Untergestell. Diesem schliesst sich der Sammlungsraum für das geschmolzene Roheisen, der Heerd *e*, an; über ihm ist ein grosser, quer darüber laufender Stein, der Tümpelstein oder der Tümpel *f*, angebracht, der seinerseits wieder auf einem starken eisernen, gewöhnlich hohlen und durch durchströmendes Wasser gekühlten Balken, dem Tümpel-

eisen ruht, an das sich das Tümpelblech anschliesst, das dazu bestimmt ist, den Tümpelstein gegen Beschädigungen von aussen zu schützen. Der Wallstein *g* schliesst den Heerd an seiner vorderen Seite, jedoch nicht völlig, indem ein Raum zwischen ihm und dem Tümpelstein offen bleibt, der zum Theil mit Gestübbe (Gemenge von Lehm und Kohlenklein) ausgestampft ist und den Stich oder das Stichloch enthält, das zum Abfliessen, Abstechen, des im Heerde angesammelten Roheisens bestimmt ist. Derjenige Theil des Heerdes, welcher zwischen Wallstein und Tümpelstein liegt, heisst der Vorheerd. Vor dem Wallstein liegt ein wallförmiger, aus Erde gebildeter und mit Eisenplatten belegter Körper *h*, welcher die Schlackentrift heisst, weil die über das Niveau des Wallsteins austretenden Schlacken über dieselbe hinwegfliessen oder mit Werkzeugen auf diesem Wege abgezogen werden. *A* nennt man die Arbeitsseite, weil hier alle Arbeiten des Schlackenabziehens, Abstechens u. s. w. verrichtet werden. *B* ist die Hinter- oder Rückseite und *CD* sind die Windseiten des Ofens, sobald derselbe, wie in der Abbildung, nur mit zwei Formen versehen

Fig. 68.

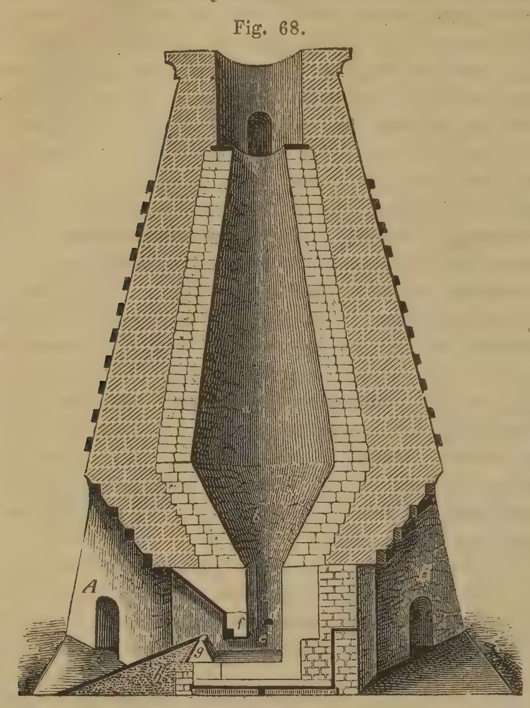
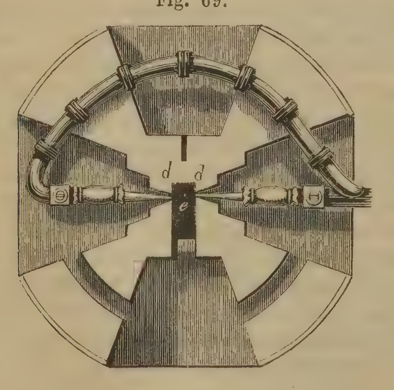



Fig. 69.



(zugestellt) ist. Besitzt er dagegen nur eine Form, so heisst die Seite, auf der sie sich befindet, Formseite und die ihr gegenüber liegende Windseite. Durch den unteren Theil des kreuzförmigen Gemäuers, auf welchem der Schacht ruht, laufen gewöhnlich gewölbte Gänge, theils zur Bequemlichkeit bei der Passage, theils zur Durchführung der Windleitung, theils um dem Gemäuer bessere Gelegenheit zum Austrocknen zu geben. Alle Theile des Ofengemäuers welche

einer starken Hitze ausgesetzt sind, müssen aus hinreichend feuerfestem Materiale ausgeführt sein. Im Allgemeinen ist dieses der Fall bei denjenigen Ofentheilen, welche in der Abbildung nicht schraffirt sind und den innern Ofenschacht bilden; besonders gilt dieses von dem Heerde, dem Gestelle und der Rast. Der eigentliche Schacht, namentlich zunächst der Gicht, kann aus weniger feuerfesten Steinen bestehen. Gestell und Heerd werden gewöhnlich aus grossen behauenen Sandsteinstücken zusammengesetzt, welche kein leicht schmelzbares, sondern ein möglichst kieseliges Bindemittel haben (ein sehr beliebtes Material in Belgien ist z. B. hierfür der sogenannte Puddingstein, ein Quarzconglomerat mit quarzigem Bindemittel aus der Gegend von Huy); die Rast wird gewöhnlich aus kleineren feuerfesten Steinen gebildet. Von einem Hohofen, der auf die angegebene Weise ausgeführt ist, sagt man, er habe eine Stein-Zustellung. Man wendet aber in der Neuzeit in Schweden, am Harz, in Schlesien und Grossbritannien auch sogenannte Massengestelle an, welche über Schablonen aus einer Masse von grobem Quarz und Thon gestampft sind. Diese Methode hat grosse Vortheile, wo gute Gestellsteine sonst schwer zu beschaffen sein würden, sie erfordert aber viele Erfahrung und geübte Arbeiter. Nächst der Feuerfestigkeit des inneren Ofenschachtes kommt es bei der Erbauung eines Hohofens auch darauf an, solche Vorrichtungen zu treffen, welche eine schnelle und doch keinen Schaden nach sich ziehende Austrocknung der zum Theil sehr dicken Ofenwände gestatten. Hierzu dienen die Füllung und die Abzüchte. Zwischen dem feuerfesten Gemäuer, welches den inneren Schacht (Kernschacht) bildet, und dem äusseren, auf der Zeichnung schraffirten, aus nicht feuerfesten Steinen hergestellten Mantel oder Rauchgemäuer befindet sich nämlich meist ein schmaler mit Sand, Asche, Schlackenstücken oder anderen schlechten Wärmeleitern angefüllter Raum, die Füllung, welche einerseits eine zu grosse Wärmeentziehung durch den Mantel verhindern, andererseits aber auch der verdunstenden Feuchtigkeit einen leichten Ausweg verschaffen soll. Die Abzüchte sind offene Kanäle, die theils im Mantel, theils in anderen Ofentheilen angebracht sind und der Luft eine freie Circulation gestatten. Unter der eisernen Sohlplatte, auf welcher gewöhnlich der Bodenstein des Heerdes ruht, befinden sich z. B. die Kreuzabzüchte, d. h. zwei sich unter rechten Winkeln schneidende Kanäle von ziemlich grossem Querschnitt; diese stehen wieder mit einer in der Seitenwand angebrachten senkrechten Abzucht in Verbindung, welche durch einen kurzen horizontalen Kanal ins Freie mündet. Sowohl im Vertical- wie im Horizontaldurchschnitt sind die Abzüchte in der Zeichnung angedeutet. Zur Vermehrung der Festigkeit des ganzen Ofengemäuers dienen entweder durch dasselbe hindurchgezogene schwere schmiedeeiserne Anker oder ebensolche aus gutem Schmiedeeisen gefertigte Ringe, welche mit Keilen (Schlössern) zusammengezogen werden können und in der Zeichnung gleichfalls angedeutet sind. Von grosser Wichtigkeit bei der Construction der Hohöfen sind die Maassverhältnisse, in welchen ihre verschiedenen inneren Theile zu einander stehen. Es ist leicht einzusehen, dass z. B. verschiedene relative Weiten und Höhen des Gestelles, der Rast, des Kohlensackes, Schachtes, Heerdes und der Gicht von Einwirkung auf den Gang des Schmelzens und auf die Beschaffenheit des erblasenen Roheisens sein müssen. In einem hohen mit weitem Kohlensacke ver-

sehenen Schachte haben die Erze einen längeren Weg von der Gicht bis vor die Formen zurückzulegen, sie werden folglich allmäliger und besser vorbereitet, als in einem niedrigen Schachte mit engem Kohlensacke. Der Winkel, welcher die Rast mit den Wänden des Gestelles bildet, ist auch nicht gleichgültig, da, je weniger plötzlich der Uebergang aus der Gestellweite in die Rastweite ist, sowohl Hitze als Verbrennung dicht über dem Gestelle desto grösser und lebhafter sein werden. Bei einer flachen Rast findet der aus dem Gestelle kommende glühende Gasstrom sogleich einen grösseren Raum, um sich auszubreiten und an Wärme zu verlieren, weshalb Hitze, Verbrennung und Schmelzung hier weniger lebhaft sein werden. Es ist ferner einleuchtend, dass die Beschaffenheit der Erze und Brennmaterialien von sehr grossem Einflusse bei einer solchen Ofenconstruction ist, ja dass letztere gänzlich hierauf begründet sein muss. Leicht reducirbare Erze und leicht verbrennliches (poröses) Brennmaterial erfordern niedrigere Schächte und flachere Rasten, als schwer reducirbare Erze und dichtes Brennmaterial, wie z. B. Cokes. Auch die Menge der verfügbaren Gebläseluft darf nicht unberücksichtigt bleiben, obgleich dieselbe mehr auf die absolute Grösse des Ofens, als auf das relative Verhältniss seiner einzelnen Theile Einfluss hat. Erfahrung und Theorie haben sowohl für das absolute als das relative Maass dieser Theile verschiedene Formeln und Regeln ausfindig gemacht, die zwar bisher nicht als in allen Fällen gleich zuverlässig zu betrachten sind, jedoch mehr oder minder gutes Anhalten geben. Die einzelnen Ofentheile, auf deren genauere Construction es besonders ankommt, sollen in dieser Hinsicht in Folgendem kurz durchgegangen werden.

1. Man wird die Gestalt eines Hohofens für um so zweckmässiger halten, je regelmässiger Erze und Brennmaterial in ihm niedergehen und je gleichförmiger die ersteren zur Schmelzung vorbereitet werden. Erfahrungsmässig entsprechen diesen Bedingungen am besten Oefen mit kreisrundem Querschnitt, einer Rast und verengtem Schmelzraum. Durch die konische Gestalt des oberen Schachtes findet beim Niedergehen der Erzschichten eine Auflockerung statt, welche das gleichförmige Aufsteigen der heissen Ofengase und ihre gleichmässige Vertheilung begünstigt. Um auf der Rast, wo die Kohlung des Eisens stattzufinden pflegt (vergl. Tunner's Untersuchungen, s. S. 1048), eine Sinterung des Erzes zu vermeiden und zugleich seinen Aufenthalt daselbst zu verlängern, ist dieser Raum weiter als das Gestell, wo die zum Schmelzen erforderliche Temperatur hervorgebracht wird; seltener giebt man den Ofenschächten eine ganz cylindrische Form, wie z. B. den Anthracithohöfen in Süd-Wales; es kann aber immer mit Vortheil dann geschehen, wenn Beschickung und Brennstoff in grösseren Stücken aufgegeben werden und gewährt den Vortheil, dass der Schacht bei gleichem Inhalt eine geringere Oberfläche hat.

2. Die Höhe des Schachtes wird hauptsächlich durch die mehr oder weniger vollständige Benutzung der im Gestelle erzeugten Hitze bedingt. Erfahrungsmässig nimmt die Brennstoffersparung mit der Höhe der Schmelzsäule zu, welche nur darin ihre Grenze findet, dass sie, je höher sie ist, das Durchströmen der Gase beeinträchtigt, dadurch eine gute Vorbereitung in den oberen Ofentheilen verhindert und in den unteren unnöthiger Weise eine zu grosse Erhitzung hervorbringt. Aus diesem Grunde gestatten leicht zerdrückbare Erze und Brennmateria-

lien weniger hohe Schächte als feste; je dichter ferner das Brennmaterial und je stärker die Windpressung ist, welche es zur lebhaften Verbrennung erfordert, desto höher kann der Ofen werden, da alsdann auch die Spannung der Ofengase eine stärkere ist. Aus diesem Grunde sind Cokes- und Steinkohlenhohöfen höher als solche für Holzkohlenbetrieb. Am zweckmässigsten beträgt die Höhe der Holzkohlenöfen das $3\frac{1}{2}$- bis 5fache der Kohlensackweite, die der Cokeshohöfen das 3 bis 4fache derselben; die mit leicht zerstörbaren Cokes betriebenen Oefen pflegen 38—44, die mit dichten gespeisten, wie in Schottland, bis zu 60 Fuss Höhe zu haben. Einen wesentlichen Einfluss auf die Höhe hat endlich noch die Strengflüssigkeit einer Beschickung, welche längere Zeit im Ofen vorbereitet werden muss, als eine leichtflüssige.

3. Die zweckmässige Weite des Kohlensackes, nach welcher sich wieder andere Ofendimensionen richten, haben verschiedene Metallurgen zu ermitteln gesucht, um danach feste Regeln abzuleiten, nach denen sich für eine gegebene Production, Brennstoff und Luftmenge die Ofenverhältnisse zu richten hätten. Die verschiedenen aufgestellten Regeln sind zwar nur empirisch abstrahirt und entbehren einer streng theoretischen Begründung, doch mögen sie hier angeführt werden, weil sie der Wahrheit ziemlich nahe kommen. Walter und Leblanc leiten den grössten Durchmesser $= D$ eines Hohofens (in Metern) aus drei Bedingungsgrössen ab, der absoluten Production an Roheisen in 24 Stunden in Kilogrammen $= E$, dem Brennmaterialverbrauche nach dem Gewichte für die Erzeugung von 100 Kilogr. Roheisen $= K$ und der Brennmaterialmenge $= m$, welche stündlich auf ein Quadratmeter des Kohlensackes verbrannt werden darf. Die Formel heisst

$$\frac{\pi D^2}{4} . 24\, m = \frac{K . E}{100} \text{ oder } D = 0{,}02303 \sqrt{\frac{KE}{m}}.$$

Mayrhofer nimmt Bezug auf die Windmenge $= M$, welche ein Hohofen in einer Minute nöthig hat und stellt folgende Gleichungen auf, für den kleinsten Durchmesser $D^3 - 34 D^2 = -0{,}91\, M$ und für den grössten $D^3 - 34\, D^2 = -1{,}287\, M$.

Lindauer endlich leitet aus folgenden Daten, E die Roheisenerzeugung in 24 Stunden in Pfunden, Z die Gichtenzeit, d. i. die Zeit, welche eine Erzgicht nöthig hat, um durch den ganzen Ofen zu gehen (bei Holzkohlen 16, bei Cokes 40 und Steinkohlen 48 Stunden), e das Gewicht des Eisens in Pfunden, welches in 1 Cubikfuss der ganzen Gichtenmasse enthalten ist, die nachstehenden Formeln für D (Durchmesser) ab; Holzkohlenöfen $= 0{,}8448 \sqrt[3]{\frac{Z . E}{24\, e}}$, Cokeshohöfen $= 0{,}8883 \sqrt[3]{\frac{Z . E}{24 . e}}$, und für Steinkohlenöfen $= 0{,}9728 \sqrt[3]{\frac{Z . E}{24 . e}}$.
Näher auf diese Formeln und Regeln einzugehen, gestattet hier der Raum nicht. Zu dem Durchmesser des Kohlensackes sollen nun, wie schon erwähnt, die übrigen Ofendimensionen in bestimmten Verhältnissen stehen, was übrigens nicht absolut nöthig ist. Doch geben solche Verhältnisszahlen immerhin einiges Anhalten. Setzt man den Kohlensackdurchmesser $= 1$, so ist nach Lindauer:

	Holzkohlen	Cokes	Steinkohlen
Durchmesser der Gicht	0,400	0,500	0,600
„ des Obergestelles	0,350	0,250	0,250
„ „ Untergestelles	0,250	0,210	0,250
Höhe des Gestelles	0,740	0,667	0,250
„ „ Obergestelles	0,490	0,457	0,147
„ „ Kohlensackes	0,292	0,113	0,506
„ der Rast	0,464	0,842	0,644
„ des Schachtes	3,004	2,378	1,200
„ des ganzen Ofens	4,500	4,000	2,600
Rastwinkel	55°	65°	60°

Die Lage des Kohlensackes über dem Sohlstein ist von wesentlichem Einflusse; liegt er zu hoch, so verbrennt bei gleicher Production mehr Brennmaterial und leichtflüssige Erze schmelzen zu früh, im entgegengesetzten Falle findet keine hinreichende Vorbereitung der Erze statt; bei Cokeshohöfen ist sie höchstens $^1/_3$ der ganzen Ofenhöhe über dem Sohlsteine, bei Holzkohlenöfen $^1/_4$ für leichtflüssige, $^2/_7$ für mittlere und $^1/_3$ für strengflüssige Beschickung und harte Holzkohlen.

4. Die Weite der Gicht ist von wesentlichem Einfluss auf die Grösse der Production und den Verbrauch an Brennmaterial. Bei einer engen Gicht finden die den Ofen durchströmenden Gase einen zu grossen Widerstand, dessen Folge eine Temperaturverminderung in den oberen Schachttheilen, eine schlechte Vorbereitung der Beschickung und geringere Production ist. In Bezug auf Ersparung von Brennmaterial durch Erweiterung der Gicht sind in neuerer Zeit, namentlich von Truran*) zu Dowlais in Süd-Wales interessante Erfahrungen gemacht worden, aus denen hervorgeht, dass sie unbeschadet bis zum Durchmesser des Kohlensackes erweitert werden kann, wenn nur für eine regelmässige Vertheilung der Kohlen- und Erzgichten gesorgt wird. Der Grund für diesen günstigen Einfluss ist ein mechanischer, indem in einem cylindrischen Schachte die Ofengase mit geringerer Reibung aufsteigen können, als in einem nach oben konisch verengten. In Folge davon kann mit schwächerer Pressung des Windes geblasen werden und der eigentliche Verbrennungsraum beschränkt sich auf das Untergestell, während er bei hoher Spannung der Ofengase sich auch in das Obergestell und die Rast verbreitet, hier zur Schmelzung oder Sinterung der noch ungenügend vorbereiteten Beschickung Veranlassung giebt und dadurch grosse Störungen im Gange des Hohofens verursacht.

5. Die Neigung und Höhe der Rast hat sich nach der Beschaffenheit der Erze, Kohlen und des zu erzielenden Productes zu richten, wie bereits weiter oben angedeutet worden ist. Eine leicht flüssige Beschickung und ein leicht zerstörbares Brennmaterial erfordern eine weniger hohe Rast und einen kleineren Rastwinkel (35—45°) als dichtes Brennmaterial (60—66°); man will gefunden haben, dass flache Rasten die Kohlung des reducirten Eisens und dadurch auch die leichtere Schmelzung desselben befördern. Obgleich die Schachtformen von Hohöfen, welche nach längerer Campagne ausgeblasen wurden, zeigen, dass ein ängstliches Festhalten an bestimmten Rastwinkeln nicht nöthig ist, so glaubte man doch für die Erzeugung von grauem Eisen verhält-

*) Truran, On the Iron Manufacture of Great Britain, London 1855.

nissmässig flache Rasten anwenden zu müssen, damit die Beschickung längere Zeit in höherer Temperatur verweilen kann und vollständiger vorbereitet in das Gestell einrückt. Beim Verschmelzen von leichtflüssigen Spath- und Brauneisensteinen auf Spiegeleisen mit Anwendung von Holzkohlen wirkt man der zu hohen Temperatur durch Erweiterung des Gestelles und Vergrösserung des Rastwinkels entgegen (Steyermark, Blauöfen in Thüringen). Beim Erblasen von weissem oder halbirtem Eisen aus strengflüssigeren Erzen und mit dichtem Brennmaterial lässt man gewöhnlich die Rast ohne scharfe Winkel in das niedrige Gestell verlaufen (Belgien).

6. Die Dimensionen des Gestelles sind gleichfalls nach der Beschaffenheit des Brennmaterials und des zu erblasenden Roheisens zu wählen; zur Erzeugung von grauem Roheisen nimmt man es höher und enger als bei weissem, um im Schmelzraum die Hitze mehr zu concentriren. Ein zu hohes Obergestell erzeugt oberhalb der Form eine sehr starke Hitze, während die unterhalb befindliche Schlacke leicht kaltgeblasen wird; ein zu niedriges Gestell hingegen liefert für strengflüssige Erze nicht die erforderliche Hitze, indem die heissen Gase sich bei der raschen Zunahme des Ofendurchmessers zu schnell vertheilen, ein Uebelstand, dem nur durch einen verhältnissmässig grösseren Brennstoffverbrauch begegnet werden kann. Ein zu weites Gestell bewirkt einen unregelmässigen Ofengang, wenn man nicht bei ihm, wie in Wales und Schottland, eine grosse Zahl von Formen anwendet; ein zu enges Gestell gestattet nur eine kleine Production, weil man, um die Schächte nicht kalt zu blasen, nur wenig Wind anwenden darf.

7. Die Grösse des Heerdes ist von der Roheisenmenge abhängig, welche er in der zwischen zwei Abstichen liegenden Zeit aufnehmen soll; er ist gewöhnlich ebenso breit als hoch und 3- bis $3^1/_2$mal so lang.

8. Die Zahl und Lage der Formen hängt von der Grösse des Hohofens und der zuzuführenden Windmenge ab, so bedürfen Oefen, welche pro Minute unter 700 Cubikfuss Wind verbrauchen, nur eine Form, wogegen die grossen schottischen Hohöfen deren 5 bis 9, und zwar in zwei Reihen über einander, haben. Die Hitze im Schmelzraume wird desto gleichmässiger und grösser, je mehr die Formen um ihn vertheilt sind, daher das in Schottland angewendete Seffström'sche Princip sehr zu empfehlen ist. Was die für einen Hohofen zu wählende Windmenge betrifft, so soll man, nach Scheerer, das Gebläse so einrichten, dass es bei mittlerer Pressung (2 bis 3 Zoll Quecksilber) und gewöhnlicher Düsenweite in der Minute so viel Wind liefert, als ungefähr der Inhalt des Ofenschachtes beträgt; dies würde dann in den meisten Fällen das Windmaximum sein, und das vortheilhafteste Windquantum könnte dann leicht durch Versuche ermittelt werden. Bei zu viel Wind geht viel Brennmaterial auf, ohne dass die Production vermehrt würde, die Schlacken werden kalt geblasen und anders entstehen leicht Versetzungen; bei zu geringer Windmenge kühlt sich der Ofen ab und die Production sinkt.

9. Der Tümpelstein kann bei kleinen Heerden und leichtflüssigen Schlacken bei seiner unteren Kante 2 bis $2^1/_4$ Zoll unter den Formen liegen, bei grösseren Oefen liegt er im Niveau selbst, bei den meisten Cokeshohöfen $1^1/_2$ bis 2 Zoll darüber, wobei der Grundsatz festzuhalten ist, dass der Tümpel desto geräumiger sein muss, je strengflüssiger die

Beschickung ist und je mehr Arbeiten im Heerde voraussichtlich nothwendig sein werden, um die Ansätze in demselben mit Brechstangen zu entfernen. Der Abstand des Tümpels vom Wallsteine richtet sich ebendanach wie die Höhe. Die Dicke des Tümpelsteins, zwischen Vorheerd und dem inneren Heerde pflegt bei kleinen Holzkohlenöfen 1 bis $1^1/_3$ Fuss, bei grösseren $1^3/_4$ bis 2, bei Cokeshohöfen jedoch nie unter 2 Fuss zu sein.

10. Der Wallstein muss, damit die Formen von der Schlacke nicht verstopft werden, mit seiner oberen Kante $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Zoll niedriger liegen als diese, bei sehr zäher Schlacke sogar gegen 3 Zoll; seine obere Fläche hat gewöhnlich eine kleine Neigung nach vorn.

Die vorstehenden Angaben werden genügen, um, soweit es der Zweck dieser Zeilen ist, ein hinreichend klares Bild von den Grundsätzen zu geben, welche bei der Construction der Hohöfen maassgebend sind; Ausführlicheres darüber ist in den metallurgischen Lehrbüchern nachzusehen. Hier möge nur noch der Beschreibung des Schmelzverfahrens in Hohöfen, einiger Hülfseinrichtungen, wie der Gebläse, Windregulatoren, Windleitungen und Warmwindapparate kurz Erwähnung geschehen.

Unter Gebläse [1]) versteht man solche Apparate, mittelst welcher man Luft auffängt, zusammenpresst, und Behufs Hervorbringung einer hohen Temperatur durch kräftige Oxydation, Verbrennung von Brennmaterial, in Oefen einblasen lässt. Indem der gepresste Luftstrom das entzündete Brennmaterial durchdringt, entsteht durch die lebhafte Verbrennung in einem begrenzten Raum eine weit höhere Ofentemperatur, als bei Anwendung von Zugluft, durch welche die Brennmaterialstücke immer nur an der Oberfläche oxydirt werden. Die bei Hohöfen gebräuchlichen Gebläse sind fast ausschliesslich sogenannte Cylindergebläse, cylindrische Behälter, welche mit verschiedenen Oeffnungen und Ventilen versehen sind und an deren Seitenwänden sich eine mittelst einer Liderung luftdicht anschliessende Fläche (Kolben) entweder horizontal oder vertical bewegt, wodurch Luft bald eingesogen, bald ausgepresst wird. Da der Gebläsewind bei jedem Kolbenspiele, also stossweise, erzeugt wird, so würde er auch stossweise in den Hohofen eingeblasen werden, wenn man ihn nicht zuvor in grosse Behälter, die Windregulatoren, bliese, in welchen durch die Elasticität der Luft eine Ausgleichung der Stösse und in Folge davon ein regelmässiges Ausströmen erfolgt.

Man hat sogenannte Trockenregulatoren und Wasserregulatoren (letztere den Gasometern ähnlich), doch zieht man die ersteren vor, weil die Gebläseluft in den letzteren zu feucht wird und dann den Hohofen zu sehr abkühlt. Es geschieht dieses in gewissem Grade so schon durch die atmosphärische Feuchtigkeit, welche im Sommer grösser ist als im Winter. Die atmosphärische Luft enthält im Mittel, nach Rogers, bei $0^0 = 1/_{600}$, bei 15^0 C. $= 1/_{80}$ und bei 30^0 C. $= 1/_{40}$ ihres Gewichtes an Wasserdampf, das auf den Hohofenbetrieb so nachtheilig einwirkt, dass sich die Production oft um 20 Proc. verringert. Balling schätzt die Menge von atmosphärischer Feuchtigkeit, welche in 24 Stunden einem

[1]) Valerius, Roheisenfabrication, 1851; Preussische Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1855, Bd. III, S. 104; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 81.

mittleren Hohofen durch die Gebläseluft zugeführt wird, auf nicht weniger als 800 Pfund. Von den Windregulatoren wird der Gebläsewind in Windleitungen, gusseisernen Röhren, nach dem Hohofen geführt, und aus dem, mit einem regulirbaren Ventile versehenen Windständer und den Düsen (konischen Mundstücken) in den Ofen geblasen. An dem Windständer ist gewöhnlich ein Manometer angebracht, um die Pressung des Windes beobachten und aus ihr und dem Querschnitte der Ausströmungsöffnungen das pro Minute ausströmende Windquantum berechnen zu können. Bei vielen Hohöfen, namentlich den sehr grossen, welche eine schwerschmelzbare Beschickung und ein dichtes Brennmaterial verarbeiten, wendet man statt der kalten erwärmte Gebläseluft an, welche man dadurch erhält, dass man sie vor dem Eintritt in den Ofen, durch ein System von glühenden eisernen Röhren, einen Winderhitzungsapparat, circuliren lässt.

Die Anwendung der erhitzten Gebläseluft [1]) wurde im Jahre 1830 zuerst von Nilsen auf den Clyde und Calder Eisenwerken in Schottland versucht, und man fand, dass dadurch nicht allein die Anwendung von rohen Steinkohlen statt der Cokes möglich wäre, sondern dass auch die Kosten für das Brennmaterial auf weniger als die Hälfte reducirt wurden, indem man jetzt auf 1 Theil Roheisen noch nicht ganz 3 Theile Steinkohlen, gegen 8 bei kaltem Winde, bedurfte. Seitdem ist die erhitzte Gebläseluft sehr allgemein in Gebrauch gekommen. Für gleiche Erzmassen ist der Kohlenverbrauch merkbar (durchschnittlich um 30 bis 50 Proc.) geringer, das Ausbringen von Roheisen in gleichen Zeiten (oft um 40 Proc.) gestiegen. Um ihre Wirkung zu beurtheilen, muss man davon ausgehen, dass wenn der Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei seinem Eintritt in den Ofen sich mit dem Kohlenstoff verbinden soll, er nothwendig erst die erforderliche höhere Temperatur annehmen und auch der Stickstoff der Luft bis zu diesem Grade erhitzt werden muss. Die dazu erforderliche Wärmemenge wird dem Ofen durch kalte Luft entzogen, während die erhitzte Luft schon einen Theil derselben mit sich führt. Wie Buff und Pfart [2]) gezeigt haben, ist der wesentliche Vortheil der, dass die Verbrennung in einem kleineren Raum schneller stattfindet, und hier die Temperatur eine nothwendig höhere sein muss. Für die theoretische Erklärung ist es nöthig, durch Rechnung das durch die Verbrennung entstehende Temperaturmaximum zu bestimmen. Scheerer setzt dasselbe bei Anwendung von 0° kalter Luft = 2656° C. Diese den Schmelzpunkt des Platins übersteigende Temperatur kann man sich als einen Punkt im Gestelle denken, von dem aus die Wärme nach allen Richtungen hin abnimmt, und da das Roheisen bei etwa 1600° C. schmilzt, so wird der Schmelzraum im Hohofen eine Zone bilden, an deren Grenze diese Temperatur herrscht, die allmälig nach der Mitte zu steigt. Wird nun dasselbe Quantum erhitzten Windes eingeblasen, so muss sich das Temperaturmaximum erhöhen. Hierbei ist aber angenommen, dass Beschickung und Brennmaterial unverändert bleiben, was in der Praxis nicht stattfindet, da

---

[1]) Merbach, Anwendung der erhitzten Gebläseluft, 1840. — Buff u. Pfart, in den Göttingischen Studien, IV, 1. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII, S. 129. — Scheerer's Metallurgie, Bd. II, S. 140. — Valerius, Roheisenfabrication, 1851, S. 281. — Schubarth technische Chemie 1851, Bd. II, S. 40. —
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII, S. 129.

man die Menge des Brennmaterials vermindert, und zwar so weit, dass die Ofenproduction die frühere bleibt, oder dass gleichzeitig eine Vermehrung derselben und Brennmaterialersparung stattfindet. Die durch die erhitzte Luft im Gestell des Hohofens erzeugte höhere Temperatur ist der Bildung des weissen Roheisens entgegen, ihr Vortheil zeigt sich deshalb da am grössten, wo graues Roheisen aus einer strengflüssigen Beschickung erblasen wird. Eine Folge des heissen Windes ist zugleich grössere Flüssigkeit der Schlacken, die deren vollständigere Scheidung von dem Eisen begünstigt. Doch hat die Erhitzung des Windes ihre praktischen Grenzen, indem das bei zu hoher Temperatur erblasene Roheisen viel Silicium enthält, welches, wie früher gezeigt, den Kohlenstoff vertritt und das Eisen weniger haltbar und ungeeigneter zum Frischen macht. Man hat anfangs über die Vortheile der erhitzten Gebläseluft viel gestritten, namentlich dieselbe, trotz der Brennstoffersparung, verworfen, weil sie das Eisen verschlechtere; indessen hat man jetzt gelernt, diesen Nachtheil dadurch zu vermeiden, dass man viel basischere, d. i. an Kieselsäure ärmere, Beschickungen anwendet als früher.

Was nun den eigentlichen Hohofenbetrieb, d. h. die Gewinnung des Roheisens betrifft, so sind für denselben zwei Vorarbeiten nothwendig, ehe eine gleichmässige und dauernde Production möglich ist. Dieselben bestehen in dem Abwärmen und Anblasen des Ofens. Das Abwärmen hat den Zweck, zunächst alle Feuchtigkeit aus dem Gemäuer des Ofens möglichst zu entfernen, und zwar auf eine solche Weise, dass der Schmelzapparat so wenig wie möglich dabei leidet. Das Verfahren ist hierbei nicht überall gleich. Bei ganz grossen Hohöfen pflegt man vor die Arbeitsseite eine Art Flammofen zu bauen, dem der Ofenschacht als Esse dient, und in diesem Flammofen Wochen lang ein lebhaftes Feuer zu unterhalten, durch welches der Ofenschacht ausgetrocknet wird. Die Gichtöffnung pflegt dabei mit einer Platte bedeckt zu sein, welche durch verschliessbare Löcher an der Peripherie Abzug für die Feuchtigkeit und die verbrannten Gase gestatten. Eine andere Methode besteht darin, zuerst im Vorheerde ein schwaches Feuer anzubringen, welches allmälig verstärkt, aber ununterbrochen und gleichmässig erhalten wird. Zum Schutze der Gestellwände pflegt man dieselben entweder mit einem leichtflüssigen Gemenge von gepulvertem Kalk, Eisenhohofen- und Frischschlacke zu überziehen, oder dieselben mit einem Futter von gewöhnlichen Ziegelsteinen zu bekleiden, das beim Beginne des eigentlichen Schmelzprocesses von dem Heerde aus mit Brechstangen entfernt wird. Sind Gestell und Schacht völlig abgetrocknet, so füllt man den Ofen nach und nach ganz mit Kohlen und zündet sie von unten an, indem man alle zugbewirkenden Oeffnungen möglichst verschliesst. Allmälig kommt dann der Ofenschacht in Hitze, indem das Brennmaterial langsam durchglüht; der Heerd wird von Zeit zu Zeit von der angesammelten Asche gereinigt und neues Brennmaterial nachgefüllt. Nach etwa 24 Stunden öffnet man die bis dahin geschlossenen Formen, um eine lebhaftere Verbrennung hervorzurufen, und wiederholt regelmässig die Reinigung des Heerdes. Ist dann das Abwärmen hinreichend erfolgt, d. h. der Ofen in eine hohe Temperatur versetzt worden, so schreitet man zum Anblasen desselben. Wenn das Brennmaterial einige Fuss bis unter die Gicht gesunken ist, beginnt man mit dem Aufgeben gerin-

ger Mengen von leichtflüssigen Schlacken ohne noch das Gebläse anzulassen. Diese Sätze nennt man stille Gichten, und die ohne Ersatz niedergehenden Kohlengichten leere Gichten. Sobald die ersten Erzgichten, gewöhnlich nach mehreren Tagen, in den Heerd gelangen, wird dieser häufiger gereinigt und die Formen nebst Wallstein eingesetzt. Alsdann lässt man den Wind in geringer Menge und mit halber Pressung an, reinigt Formen und Sohlstein fleissig von den sich ansetzenden teigigen Massen, und lässt dieselben, wenn sie dünnflüssiger werden, nach dem Herausziehen der Kohlen aus dem Heerde, auf den Sohlstein gelangen. Nach 12 bis 16 Stunden hat sich dann so viel Eisen in dem Heerde angesammelt, um zu dem ersten Abstiche schreiten zu können. Das erste Eisen ist gewöhnlich weiss und kohlenstoffarm. Alsdann vermehrt man das Quantum und die Pressung des Windes und zugleich den Ersatz, bis man nach einigen Wochen dahin gelangt ist, dass der Ofen regelmässig geht und die Kohlengichten den vollen Ersatz tragen. Das Aufgeben der Gichten ist das Verfahren beim abwechselnden Füllen des Ofenschachtes mit Lagen von Brennmaterial und von Beschickung. Unter Gicht versteht der Hüttenmann die relative Menge der auf einmal aufgegebenen Beschickungs- oder Kohlenmasse. Die Brennmaterialgichten müssen um so stärker sein, je strengflüssiger die Beschickung und je weiter der Ofen im Kohlensack ist, damit eine zweckmässige Hitzentwickelung stattfinden und das Erz nicht zu schnell durch die Kohlen hindurchfallen (vorrollen) kann. Hierbei ist möglichst darauf zu sehen, dass die Kohlen oder Cokes aus Stücken von gleichem Volumen bestehen. Die Erzgichten wechseln in ihrer Grösse nach dem veränderlichen Feuchtigkeitszustande des Brennmaterials und der Beschickung, nach dem Effecte des Gebläses, dem Ofengange u. s. f. Für das Aufgeben der einzelnen Gichten ist zunächst erforderlich, dass es regelmässig geschieht, namentlich muss vermieden werden, dass die alten Gichten schon zu weit niedergegangen sind, weil sonst bei dem Nachfüllen eine zu starke Abkühlung des Ofenschachtes stattfindet und dann die Erze nicht gehörig vorbereitet in den tiefsten Theil des Ofens, die Schmelzzone, gelangen. Die Anzahl der in einer gewissen Zeit, gewöhnlich 24 Stunden, durchgesetzten Gichten nennt man den Gichtwechsel, welcher von der Menge und Temperatur des zugeführten Windes abhängt; doch sind auch der Eisengehalt, die Schmelzbarkeit und Reducirbarkeit des Erzes, so wie die Beschaffenheit des Brennmaterials von wesentlichem Einfluss. Bei langsamem Gichtenwechsel ist der Nutzeffect des Brennmaterials grösser als beim raschen. Die Gichtenzeiten betragen beim Betriebe auf graues Roheisen bei Holzkohlen 16 bis 20, bei Cokes und Steinkohlen 40 bis 48 Stunden; beim Erblasen von weissem Roheisen sind sie um $^1/_4$ kürzer.

Von sonstigen beim Hohofenbetriebe regelmässig auszuführenden Arbeiten, sind die folgenden zu nennen: Das Arbeiten im Heerde hat mehrere Zwecke zu erfüllen, zuerst das Abwerfen der Schlacken, um eine zu grosse Ansammlung derselben im Heerde zu vermeiden und einen regelmässigen Abfluss über den Wallstein und die Schlackentrift möglich zu machen; dann das Ausräumen des Heerdes (Rengeln) um mittelst Brechstangen erstarrte Schlackenmassen loszubrechen und zu entfernen. Ferner gehört dazu das Ausschöpfen des Eisens mit mit Lehm überzogenen Kellen, wenn es direct vergossen werden soll; das

Abstechen des Roheisens geschieht, um das im Heerde oder Eisenkasten angesammelte Eisen, nachdem der mit Gestübe geschlossene Stich mit einem Sticheisen geöffnet ist, in vor dem Ofen befindliche Sand- oder Eisenformen laufen zu lassen, in denen es als sogenannte Gänze (Masseln, Platteln) erstarrt.

Zu periodisch wiederkehrenden sonstigen Arbeiten gehört das Auswechseln der Formen, des Tümpels und des Wallsteines, sobald dieselben bei längerem Betriebe schadhaft geworden sind, die Veränderung der Windstellung zur Regulirung des Ofenganges, das Dämpfen des Ofens, wenn der Betrieb aus irgend welcher Ursache eine Unterbrechung erleiden muss. Zu dem Zweck lässt man die Erzgichten niedergehen, füllt nur Brennmaterial in den Schacht, stellt das Gebläse ab, entfernt den Wallstein und verschliesst den Ofen möglichst dicht; von Zeit zu Zeit reinigt man den Heerd von Asche und giebt rasch steigende Erzsätze, sobald der Ofen wieder in Gang gesetzt werden soll. Nachdem ein Ofen eine Zeit lang im Betriebe gewesen und kalt gelegt werden soll, d. h. nachdem er seine Campagne oder Schmelzreise gemacht hat, welche 2, 6, 8, 12, ja unter Umständen 20 Jahre dauern kann, wird derselbe ausgeblasen, d. h. entleert und abgekühlt, um nach vorgenommener Reparatur eine neue Reise zu machen. Beim Ausblasen lässt man die Erzgichten niedergehen und füllt neues Brennmaterial mit leichtflüssigen Schlacken vom Hohofen- oder Frischbetriebe in den Ofen. Nach erfolgtem Niederschmelzen der Erzgichten wird der Wind abgestellt, das noch im Eisenkasten vorhandene Roheisen abgestochen, der Wallstein entfernt und der Ofen von den glühenden Kohlen und sonstigen noch flüssigen Massen entleert. Dann schreitet man zum Ausbrechen und zur Reparatur der schadhaft gewordenen Ofentheile.

Die Leitung des Hohofenbetriebes erfordert grosse Aufmerksamkeit, um so lange wie möglich günstige Resultate zu erzielen, d. h. mit dem geringsten Quantum an Brennstoff und dem höchsten Ausbringen zu arbeiten. Die verhältnissmässigen Mengen der aufzugebenden Kohlen- und Erzgichten lassen sich im Allgemeinen nicht feststellen, da sie nach der Beschaffenheit der Materialien nothwendig variiren, indem z. B. lockere und leichtflüssige Erze weniger Brennstoff verbrauchen, als dichte, jedoch wird immer dahin zu trachten sein, so bald und so lange als möglich den höchsten Erzsatz für die Kohlengichten zu erhalten [1]). Was die Windführung betrifft, so richtet sich die durch die Weite der Düsen bedingte Menge und die durch die Pressung bedingte Schnelligkeit der einströmenden Gebläseluft nach der Grösse des Ofens, der leichteren oder schwereren Schmelzbarkeit

[1]) Der Verbrauch für 100 Pfd. weisses Roheisen wird von Holzkohlen verschieden angegeben: auf 70 bis 80 Pfd. Sayn-Vordenberg; 120 bis 130 Pfd. Gittelde-Mägdesprung; 140 bis 150 Pfd. Dannemora; für Cokes auf 140 bis 170 Pfd.; für Steinkohlen und Anthracit 250 bis 350 Pfd. Für graues Roheisen wird etwas mehr Brennstoff erfordert, nämlich für 100 Pfd. Eisen an Holzkohlen: 110 bis 120 Pfd. (in Altena, Königshütte am Harz); 140 bis 150 Pfd. in Steinrenner, Couillet; 170 bis 180 Pfd. in Malapane, Finspong u. a. m.; an Cokes ist der Verbrauch 140 bis 160 Pfd. (Vorwärtshütte, Heinrichshütte; 180 bis 200 Pfd. Sayn-Seraing; 200 bis 280 Pfd. Königshütte, Ougrée u. a. *).

*) Auf einem Hüttenwerk bei Newcastle wird nur angegeben, dass für 1 Ctr. Roheisen $1\frac{1}{2}$ Ctr. Cokes verbraucht werde, und für 1 Ctr. Cokes etwa 7500 Cubikfuss Luft von 300° C.

der Erze und der Natur des Brennmaterials. Nach der Theorie würden für jedes Pfund Kohlenstoff, welches zu Kohlenoxydgas verbrennt, $5^4/_5$ Pfund oder 66 Cubikfuss Luft erforderlich sein, jedoch bedarf man in der Wirklichkeit etwas mehr. Den Windverbrauch eines Hohofens in der Minute normirt Karsten, wie folgt: Bei 30 bis 35 Fuss Höhe 750 bis 850 Cubikfuss; 36 bis 40 Fuss, 1000 bis 1200; 45 bis 50 Fuss, 1500 bis 2000; Cokeshohöfen 1800 bis 2000. Die durch das Manometer zu beobachtende Pressung des Windes muss um so grösser sein, je dichter die Kohlen sind; so wendet man bei leichten Holzkohlen 1 Zoll, bei dichten 2, bei leichten Cokes 3, bei dichten bis zu 6 Zoll Quecksilberdruck an. Da eine möglichst vollkommene Reduction des Erzes der Hauptzweck des Hohofenprocesses ist und ein gleichmässiger Betrieb erhalten werden soll, so ist es vor allen Dingen nöthig, leitende Kennzeichen für den jedesmaligen Gang des Ofens zu haben. Sind alle Bedingungen zu einem guten Schmelzprocess gegeben, ist die Beschickung hinreichend leichtflüssig, trennen sich Roheisen und Schlacke vollkommen von einander, erscheint die letztere zähe (saiger) und ist dabei hell gefärbt, so hat der Hohofen einen gaaren Gang (hitzigen Gang). Mangelt es in Folge zu starker Erzgichten oder feuchter Erze an der nöthigen Temperatur, oder bei strengflüssigen Erzen an den passenden Zuschlägen, erfolgt eine unvollständige Reduction, ein Theil des Eisens geht in die Schlacke, welche durch Aufnahme von Eisenoxydul flüssiger und dunkel gefärbt wird (Kochschlacke), so steht der Ofen im Rohgange (scharfen oder übersetzten Gang) und producirt ein weisses kohlenstoffarmes Roheisen. Zur Beurtheilung des Ofenganges dienen folgende Kennzeichen. Die Gichtflamme muss mit einer gewissen Lebhaftigkeit aus der Gicht herausschlagen und nicht rauchen, denn eine dunkle rauchige Flamme beweist, dass die Hitze im Ofen nicht gross genug und Rohgang eingetreten ist. Viel Gichtsand ist ein Beweis des guten Durchströmens des Windes durch die Schmelzsäule. Das Niedergehen der Gichten soll gleichmässig und regelmässig, nicht ruckweise, erfolgen. Das Rücken (Rutschen) und Kippen der Gichten deutet auf Versetzungen im Ofen, bringt Störungen im Gange des Ofens und gewöhnlich Rohgang hervor, weil zu viele unvorbereitete Erze in den Schmelzraum gelangen. Ferner giebt das Aussehen der Formen einen Anhalt. Sie müssen hell, blendend weiss sein, während sie bei Rohgang dunkelroth erscheinen. Zuweilen bildet sich im Gestelle um eine Form herum ein Ansatz von Schlacken, eine sogenannte Nase, womit sich gewöhnlich die Ausscheidung von gefrischtem, d. i. durch den Gebläsewind wieder entkohlten, Roheisen verbindet. Diese Massen sind durch die Form möglichst bald wieder zu entfernen. Die Tümpelflamme, welche bei Oefen der oben beschriebenen, mit offener Brust versehenen Construction nur während des Entfernens der Schlacke aus dem Gestell hervorschlagen darf, würde zu anderen Zeiten anzeigen, dass eine Verstopfung im Ofenschachte den Gasstrom am regelmässigen Aufsteigen hindert. Ferner dienen für die empirische Beurtheilung des Ofenganges die Farbe, der Flüssigkeitszustand und die Erstarrungsweise der Schlacken als Anhalt. Obwohl ihre Farben im Allgemeinen sehr mannigfaltig sind, so steht doch so viel fest, dass bei Gaargang hellere glasige oder steinige (porcellanähnliche), bei Rohgang dunklere eisenhaltige Schlacken fallen. Die Gaarschlacken

sind zähe (saiger), erstarren langsam und blähen sich beim Begiessen mit Wasser stark auf. Die Gaarschlacken von Cokeshohöfen sind nie so licht gefärbt als die von Holzkohlenöfen, auch immer mehr emailartig und undurchsichtig. Der Rohgang liefert stets dunkle, oft schwarze, rasch erstarrende, zuweilen ganz matte Schlacken. Bunte Schlacken sind die Folge eines ungleichförmigen Schmelzganges und treten fast nur bei niedrigen Holzkohlenöfen auf. Helle, aber sehr blasige, erdige und halbgeschmolzene Schlacken, die sich nicht gut vom Roheisen trennen, fallen bei mangelnder Hitze im Ofen. Erfolgen bei Gaargang steinige Schlacken, so ist umgekehrt die Ofentemperatur zu hoch und es lässt sich dann der Erzsatz verstärken oder das Windquantum per Minute durch Verengung der Düsen ermässigen. Endlich giebt das Roheisen selbst, seine Farbe, Consistenz, Art des Erstarrens ein Anhalten für die Beurtheilung des Ofenganges, je nachdem es auf die Erzeugung von weissem, halbirtem oder grauem Roheisen geführt wird.

Es ist von grosser Wichtigkeit, die Umstände zu kennen, welche die Bildung des grauen, weissen, oder des zwischen beiden stehenden halbirten Roheisens herbeiführen. Insofern es die Beschaffenheit der Erze, Zuschläge und Brennmaterialien gestattet, hat man es in der Gewalt, die verschiedenen Eisensorten mehr oder weniger leicht darzustellen. Graues Roheisen erzeugt sich vorzugsweise bei hoher Ofentemperatur, also bei Anwendung von hohen Schächten, engem Gestell, gut gerösteten Erzen, trockenem Brennmaterial, geringem Erzsatz, strengflüssiger Beschickung, stark erhitzter Gebläseluft u. s. w. Mit der Höhe der Temperatur, bei welcher das graue Roheisen erblasen wird, steigt aber auch die Reduction von Silicium und Erdbasen (Aluminium, Calcium, Magnesium), welche das Roheisen verunreinigen; sie erreicht den höchsten Grad bei Anwendung von dichtem Cokes und stark erhitztem Winde (s. S. 1026). Graues Roheisen kann nur bei gaarem Ofengange erzeugt werden, von dem man drei verschiedene Arten unterscheiden kann. Kaltgaar geht ein Ofen bei reichlicher Kohlenmenge, schwachem Winde und geringem Satze einer gutartigen Beschickung; man findet ihn, da er ökonomisch wenig vortheilhaft ist, nur noch in holzreichen Gegenden, wo es darauf ankommt, ein vorzügliches siliciumfreies und wenig graphithaltiges Eisen zu erzeugen, welches lichtgrau ist und beim Frischen wenig Abgang giebt. Heissgaar ist der Gang bei stark erhitzter und stark gepresster Gebläseluft; er liefert stets ein an Silicium reiches Roheisen von verschiedenem Graphitgehalte, je nachdem Erze und Zuschläge von mehr oder weniger reiner Beschaffenheit sind. Bei schwarzgrauer Farbe hat das Eisen bis zu 4 Proc. Graphit, ist aber arm an chemisch gebundenem Kohlenstoff. Normalgaar geht der Ofen, wenn er zwischen den beiden eben aufgestellten Extremen gehalten wird. Das dabei fallende Eisen hält bei nicht zu lichtgrauer Farbe 2 bis 3 Proc. Graphit und 1 bis $1^1/_2$ Proc. chemisch gebundenen Kohlenstoff; es ist zum Giessereibetriebe sehr geeignet, und die reineren (von Schwefel und Phosphor freien) Sorten liefern ein auch für die Stabeisenerzeugung sehr brauchbares Material. Nimmt das Roheisen von gaarem Gange eine lichtgraue Farbe an, so ist zu vermuthen, dass es Schwefel, Phosphor, oder beide aufgenommen hat.

Weisses Roheisen erzeugt sich dagegen im Allgemeinen bei einer weniger hohen Temperatur der Schmelzzone und bei Anwendung leichtflüssiger Eisenerze. Man unterscheidet je nach seiner Beschaffen-

heit und seiner Darstellung verschiedene Arten desselben. Spiegeleisen oder Rohstahleisen ist ein von Silicium, Schwefel und Phosphor freies, aber meist Mangan enthaltendes Roheisen mit 4 bis 5,1 Proc. gebundenem Kohlenstoff (siehe S. 994). Es wird aus leichtflüssigen Erzen (Spatheisensteinen, Braunerzen) bei reinen Zuschlägen und bei Anwendung von Holzkohlen, bei möglichst grossem Kohlungs- aber kleinem Schmelzraum dargestellt. Es kann sich nicht bilden, wenn die Beschickung Schwefel oder Phosphor enthält, weil diese, wie Gurlt gezeigt hat, den Kohlenstoff ersetzen und eine Graphitausscheidung bewirken würden, ebenso wie eine weit über seinen Schmelzpunkt gehende Temperatur oder das bei einer solchen erzeugte Silicium. Diese Art von Eisen ist daher als das Normal-Roheisen anzusehen, welches sich auch beim Erblasen von grauem Roheisen aus einer sonst reinen Beschickung stets bildet. Man kann sich davon beim Einsetzen eines neuen Tümpels oder neuer Formgewölbe, während des Betriebes, leicht überzeugen, indem es dabei gelingt, Erzstückchen aus dem oberen Theile des Gestelles zu erhalten, welche man schnell in Wasser abkühlt. Das Eisen in denselben ist nicht mehr oxydirt, sondern enthält statt des Sauerstoffes, chemisch gebundenen Kohlenstoff. Untersucht man diese Erzstücke, so findet man ihren Kohlengehalt genau dem des Spiegeleisens entsprechend; daher ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass jedes gaar erblasene aus reinen Erzen dargestellte Roheisen ursprünglich sich im Ofen einmal, und zwar vor seiner Schmelzung, in dem normalen Zustande, dem des Spiegeleisens befunden hat. Die erwähnten Erze eignen sich wegen ihrer Porösität und ihres Mangangehaltes vorzüglich zur Darstellung des Normaleisens, indem bei ihrer Leichtflüssigkeit eine hohe Ofentemperatur, und damit die Siliciumbildung vermieden wird. Die Asche der Holzkohle giebt zur Bildung von Cyankalium in reichlicher Menge und dadurch zur raschen Sättigung des reducirten Eisens mit Kohlenstoff Veranlassung. Der blumige und luckige Floss ist ein aus gleichen Erzen erblasenes, noch nicht hinreichend mit Kohlenstoff gesättigtes Spiegeleisen, welches dadurch erhalten wird, dass man die Kohlengichten übersetzt, d. h. mit stärkeren Erzgichten belastet, als sie zur Hervorbringung von Gaargang tragen können, weshalb auch bei dem Mangel an Brennmaterial die Temperatur niedrig ist und das Eisen beim Abstiche matt fliesst, schnell teigartig und löcherig wird, ehe es erstarrt. Der Floss ist demnach ein noch unfertiges Spiegeleisen, wird aber oft (Steyermark) aus ökonomischen Gründen absichtlich dargestellt, zumal wenn er auf Stahl verarbeitet werden soll.

Weisses Eisen vom Gaargange, das theils aus unreineren theils aus schwer reducirbaren und strengflüssigen Erzen erzeugt wird, enthält stets mehr oder weniger Phosphor und Schwefel, sowie einen Siliciumgehalt, der jedoch unter dem des grauen heissgaaren Eisens liegt. Die Darstellung dieses Eisens erfordert eine ähnliche Ofenführung, wie die des Spiegeleisens (nicht zu hohe Temperatur in der Schmelzzone), welches entstehen würde, wenn die Erze reiner und leichter reducirbar wären. Bei richtiger Beschickung und gutem Ofengange entsteht eine gaare, eisenarme, gut geschmolzene und lichte Schlacke von zäher Beschaffenheit. Dieses Eisen eignet sich nicht zur Giesserei, wohl aber zur Stabeisenfabrication, wenn es bei derselben zweckmässig behandelt wird. Weisses Eisen vom rohen oder

übersetzten Gange entsteht im Allgemeinen durch zu grosse Abkühlung des Schmelzraumes, die z. B. bei einer zu grossen Menge Erz im Verhältniss zum Brennmaterial, bei Versetzungen im Ofenschachte u. s. w. herbeigeführt wird. In Folge derselben treten die Erze nicht gehörig vorbereitet, d. h. entweder nicht hinreichend reducirt oder zu schwach gekohlt, in den Schmelzraum ein und geben ein kohlenarmes Schwefel und Phosphor haltendes Eisen von geringer Brauchbarkeit. Unter Umständen oxydiren die noch nicht reducirten Oxyde des Erzes den Kohlenstoff dieses Eisens im Heerde und bilden Frischeisen, wobei gleichzeitig eine stark eisenhaltige grüne bis schwarze Schlacke, die Rohschlacke, entsteht.

Das halbirte Roheisen, welches ein Gemenge von gaarem grauen und weissen Eisen ist, wird stets dann erblasen, wenn der Betrieb des Ofens von grauem auf weisses Eisen übergeführt werden soll, oder umgekehrt. Zu gewissen Zwecken, namentlich zum Gusse von Kanonen und Walzen, wird der halbirte Gang absichtlich hervorgerufen und zu erhalten gesucht, was indessen nicht ohne Schwierigkeiten ist, da derselbe leicht nach der einen oder andern Seite schwankt. Nur durch ganz sorgfältiges Beschicken ist es möglich, diesen Ofengang andauernd zu erhalten.

Von den Ursachen des Rohganges wurden bereits mehrere erwähnt, welche alle darauf hinführen, dass eine zu niedrige Ofentemperatur oder ein ungleichmässiges Niedergehen der Gichten eintritt. Das Hauptgegenmittel gegen denselben liegt daher in der Erhöhung der Ofentemperatur durch stärker erhitzten und gepressten Wind, Verminderung des Erzsatzes und Befreiung des Ofens von allen Ursachen, welche das unregelmässige Sinken der Schmelzsäule zur Folge haben. Der dürre oder trockene Gang entsteht bei zu hoher Ofentemperatur und bei Mangel an Schlacken, namentlich in zu engen Gestellen. Er ist daran zu erkennen, dass die wenige zähe Schlacke nicht im Stande ist, das Eisen gegen die oxydirende Einwirkung der Gebläseluft genügend zu schützen. In Folge davon entsteht gefrischtes Eisen, das sich nebst erstarrter Schlacke an den Gestellwänden und den Formen festsetzt, das Kippen der Gichten verursacht und im Stande ist, den Ofen gänzlich zu ersticken. Dieser Gang tritt nur bei sehr reichen Beschickungen ein und ist durch Schwächung des Windes, Verminderung des Ersatzes, Ausräumen des Heerdes, Reinigung der Formen und Anwendung leichtflüssiger Schlacken zu beseitigen. Ist der dürre Gang schon sehr weit gekommen und die Versetzung des Ofens vollständig, so muss der Tümpel weggenommen oder durch eingebrochene Oeffnungen Wind in die erstarrten Massen geführt werden. Hierbei hat sich die gleichzeitige Einführung von Flussspath in die erstarrten Massen als sehr zweckdienlich erwiesen. Ein hitziger Ofengang wird durch eine zu leichtflüssige Beschickung, enges Gestell und starke Windpressung herbeigeführt. Die hierbei entstehende dünnflüssige Schlacke frisst das Gestell leicht aus, und das gegen Entkohlung nicht hinreichend geschützte Eisen wird weiss, ist aber meist sehr unrein, da es bei hoher Temperatur erblasen wurde. Dieser Gang wird durch Schwächung des Windes und Anwendung einer schwerflüssigeren Beschickung abgestellt.

Es ist an dieser Stelle noch des Einflusses zu gedenken, welchen die Anwendung roher Brennmaterialien, statt der verkohlten,

auf den Betrieb des Ofens hat. Da mit der Verkohlung der Brennmaterialien sehr wesentliche Verluste an Brennstoff verbunden sind, so hat man dieselben häufig im rohen Zustande angewendet. Allein bei Anwendung des Holzes und Torfes treten doch gewisse Hindernisse ein, welche einen regelmässigen Ofengang erschweren. Es ist namentlich ihr beträchtlicher Wassergehalt, welcher eine schädliche Abkühlung des Ofenschachtes bewirkt, sowie das in Folge des Schwindens unregelmässige Niedergehen der Gichten, daher der Ofen beim Betriebe mit rohem Brennmaterial zum Rohgange immer sehr geneigt ist. In Frankreich hat man das Holz vielfach mit Vortheil angewendet, jedoch nachdem es vorher stark gedörrt, d. h. durch Erhitzen von seinem Wassergehalte befreit worden war. Stark getrockneter Torf hat dieselben Eigenschaften wie getrocknetes Holz, wird auch an manchen Orten mit Holzkohlen zusammen beim Hohofenbetriebe verwendet, ist aber unanwendbar, wenn, was oft der Fall ist, seine Asche reich an phosphorsauren und schwefelsauren Salzen ist, weil das Eisen durch Aufnahme von Phosphor und Schwefel fast ganz unbrauchbar wird. Die Anwendung der rohen Steinkohle statt der Cokes hat namentlich in Schottland, England und Wales eine grosse Ersparung an Brennstoff gewährt, obwohl der Hohofenbetrieb schwieriger geworden ist, indem nicht jede Steinkohle, sei es wegen ihres Schwefelgehaltes, sei es wegen ihrer zu stark backenden Eigenschaften, hierzu brauchbar ist. Am vortheilhaftesten haben sich aschenarme Sinter- und Sandkohlen bei Anwendung von stark gepresstem und sehr heissem Winde bewährt. In Frankreich und Belgien hat es bisher nicht gelingen wollen, eine für den Hohofenbetrieb passende Steinkohle aufzufinden, doch ist in Deutschland, namentlich in Westfalen und Schlesien, Hoffnung auf baldige Einführung des Betriebs mit Steinkohle vorhanden. Der Anthracit wird häufig in Südwales und Nordamerika als Brennstoff beim Hohofenbetriebe angewendet. Er erfordert wegen seiner grossen Dichtigkeit eine sehr starke Pressung und Erhitzung des Windes, sowie eine ganz allmälige Erwärmung bis zu der Temperatur, bei welcher er verbrennen kann. Bei zu plötzlicher Erhitzung zerspringt er in Stücke, verwandelt sich in Staub und giebt zu Verstopfungen in der Schmelzsäule Veranlassung, deren Folgen dann Rohgang und Erzeugung eines schlechten Eisens sind. Aus diesem Grunde findet er nur Verwendung in den allergrössten Oefen, welche bis zu 60 Fuss Höhe und 18 Fuss Kohlensackdurchmesser haben.

Die Producte des Hohofenprocesses sind Eisen, Schlacke und Gichtgase. Das Haupterzeugniss ist das Roheisen, über dessen Eigenschaften Ausführlicheres oben (S. 992 u. flgd.) gesagt wurde. Das demnächst in grösster Menge auftretende Product sind die Hohofenschlacken, deren Zusammensetzung früher im Allgemeinen besprochen und weiter unten (S. 1085) nachzusehen ist. Ferner sind die Gichtgase, welche verschiedene Anwendung finden (s. unten S. 1037). Einige secundäre Bildungen sind jedoch von grossem wissenschaftlichen Interesse. Zunächst möge hier Einiges über die letzteren gesagt werden, welche man unter dem gemeinsamen Namen Ofenbrüche zusammenzufassen pflegt. Zinkische Ofenbrüche (Gichtschwamm) bestehen im Wesentlichen aus Zinkoxyd, welches ursprünglich in kleinen Mengen in den Eisenerzen vorhanden war und mit diesen zu metallischem Zink reducirt worden ist. Die Dämpfe des metallischen Zinkes verflüchtigen sich jedoch

in dem heissesten Theile des Ofens, werden mit den Gasen durch die Schmelzsäule emporgeführt und verdichten sich in dem oberen und kälteren Theile des Ofenschachtes, wo sie durch die Kohlensäure und den stets vorhandenen Wasserdampf wieder in Oxyd umgewandelt werden und sich an den Ofenwänden ansetzen. Das reine Zinkoxyd krystallisirt dabei zuweilen in regulären sechsseitigen gelben oder grünen Prismen, jedoch ist es meist unkrystallinisch und mit Eisenoxyd gemengt, und bildet eine dichte schalige gelblich- oder graulichgrüne bis schwarze Masse, zuweilen mit blättrigem Gefüge. Ein solcher Ofenbruch bestand nach Anthon aus ZnO 74,9, Fe_2O_3 13,9, SiO_3 6,8, PbO 0,8 und CaO 1,7. Die Krystalle von reinem Zinkoxyd finden sich vorzugsweise in den Ritzen des Gestelles oder des Schachtes und sind von vielen Hütten bekannt[1]). Auf der Eisenhütte bei Ilsenburg am Harze wurden auch Krystalle von Zinkblende (Schwefelzink) beobachtet. Ein ferner sehr häufig vorkommendes Product ist der Graphit (Eisenschaum, Gaarschaum), welcher sich in krystallinischen Massen bei Erzeugung des grauen gaaren Roheisens bildet und oft in die Schlacken eingehüllt oder im Gestelle aufgewachsen angetroffen wird. Früher glaubte man, dass er sich unmittelbar aus dampfförmigem Kohlenstoff bilde; da jedoch Despretz die ausserordentliche Feuerbeständigkeit desselben nachgewiesen hat, so ist es viel wahrscheinlicher, dass er bei der Zersetzung des mit Kohle gesättigten Eisens (Spiegeleisen) zu grauem Roheisen, durch Ausscheidung aus demselben entsteht und sich unter günstigen Umständen zu grösseren Blättern gruppirt; auch ist er krystallisirt in hexagonalen Tafeln auf der Burgerhütte bei Dillenburg vorgekommen. Früher hielt man ihn für eine Verbindung von Kohle mit Eisen, während Schafhäutl ihn für ein Kieselcarburet verbunden mit $3FeO . SiO_3$ hält, jedoch ist er in Wirklichkeit Kohlenstoff, welcher zufällige Verunreinigungen enthält. Alkalische Salze bilden sich aus dem wohl keiner Beschickung fehlenden wenn auch nur geringem Kaligehalte, und finden sich als Sublimationsproducte in den kälteren Theilen des Ofens vor. Bei Holzkohlenöfen ist die Asche des Brennmateriales eine reichliche Quelle für ihre Entstehung. Sie treten gewöhnlich als Chlornatrium und Chlorkalium, besonders über der Rast auf; beide Salze sind gewöhnlich gemengt und haben sich derb und in Würfeln krystallisirt gefunden, gleichwie in der Form ausgebrannter Kohlenstücke, so dass die Salzmasse ein Skelett der Holzstructur bildet; sie sind am Harze zu Zorge, Rothehütte und Königshütte vorgekommen. Von bedeutend grösserer Wichtigkeit ist die Bildung des Cyankaliums in den Hohöfen, da von ihr der gute Gang derselben wesentlich abzuhängen scheint. Dieses zuerst bei dem Hohofen zu Clyde in Schottland zugleich mit kohlensaurem Kali und Natron beobachtete Salz bildet sich nach den angestellten Untersuchungen in reichlicher Menge in allen Hohöfen; bei dem Hohofen zu Mariazell in Steyermark, nach Redtenbacher[2]), sogar in so reichlicher Menge, dass es in den Handel gebracht wird. Die Bedingungen zu seiner

---

[1]) Näheres siehe in Dr. A. Gurlt, Uebersicht der pyrogenneten künstlichen Mineralien, namentlich der krystallisirten Hüttenerzeugnisse. J. G. Engelhardt, Freiberg. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 150.

Entstehung sind das gleichzeitige Vorhandensein von Kohlenstoff, Stickstoff und Alkali in hoher Temperatur und diese sind stets vorhanden. Das Cyankalium wird in Dampfform verflüchtigt und wirkt ohne Zweifel reducirend und kohlend auf die Beschickung ein, wobei es Stickstoff und Kohlensäure oder Kohlenoxyd liefert, sowie kohlensaures Kali, das von neuem die Bildung von Cyankalium veranlasst. Nach Bunsen's und Playfair's[1]) Untersuchungen findet es sich in grösster Menge in dem Raume zwischen den Formen und dem Kohlensack und ist die Veranlassung, dass hier die Ofengase ein grösseres Verhältniss des Sauerstoffes zum Stickstoff, als in der atmosphärischen Luft haben. Das Salz entweicht zum kleinsten Theile durch die Gicht, quillt aber in dicken betäubenden Dämpfen aus dem Ofen hervor, wenn man denselben in der Brust anbohrt; auch scheint es die Ursache der betäubenden dicken Dämpfe zu sein, welche sich bei starkem Rohgange fast immer an der Gicht zeigen und gefährlich werden können, indem bei der ungenügenden Temperatur durch das Eisen und seine Oxyde eine nur ungenügende Zersetzung erfolgt; wenigstens haben Versuche zu Mariazell gezeigt, dass eine zu starke Entziehung des Cyankaliums nachtheilig auf den Ofengang einwirkt, dass es also für denselben ein wesentliches Erforderniss sein muss. Hohofentitan wurde durch Wollaston zuerst in den Hohofenschlacken von Merthyr-Tydvil in kupferrothen Würfeln entdeckt und für metallisches Titan gehalten. Dieses interessante Product wurde später auch auf vielen deutschen Hütten gefunden, namentlich beim Ausblasen der Oefen auf den Gestellsteinen oder den Eisensauen aufsitzend. Schon Zinken[2]) hatte beobachtet, dass diese Krystalle beim Glühen in Tiegeln in sehr hoher Temperatur flüchtig seien und aus ihrem Vorkommen geschlossen, dass sie ein Sublimationsproduct seien. Erst Wöhler[3]) wies nach, dass diese Substanz kein metallisches Titan, sondern eine Verbindung von Stickstofftitan mit Titancyanür, der Formel $Ti\,Cy + 3\,Ti_3N$ entsprechend, sei. Mit Kali geschmolzen, wird diese Substanz zersetzt und entwickelt Ammoniak; in einem Strome von Wasserdämpfen geglüht, entbindet sie Wasserstoff, Ammoniak und Blausäure. Merkwürdigerweise sind diese durch Wasserdampf in Titansäure umgewandelten Würfel Paramorphosen, d. h. sie behalten ihre Form bei, bestehen aber, unter dem Mikroskope betrachtet, aus einem Aggregate diamantglänzender spitzer Quadratoctaëder, welche dem Anatas in allen seinen Eigenschaften entsprechen. Mit Metalloxyden (Blei-, Kupfer-, Quecksilberoxyd) gemengt und erhitzt, verbrennt das Hohofentitan unter starker, funkensprühender Feuererscheinung zu Titansäure. Eisenamianth ist reine Kieselsäure, zuweilen mit eingemengtem Graphit oder Hohofentitan verunreinigt. Er findet sich gewöhnlich in der Gestellmasse und den Eisensauen, theils erdig, theils mit concentrischer faseriger seidenglänzender Absonderung in kugeligen und traubigen Formen von mehr oder minder festem Zusammenhang. Ein solcher Eisenamianth von der Asbacher Hütte hielt, nach Schnabel, ausser Kieselsäure noch Thonerde 1,24 und Kalk 0,46, wahrscheinlich also etwas Schlacke beigemengt, während H. Rose in einem von Rübeland am Harz geringe Mengen von

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 145 ff. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXVIII, S. 160. — [3]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 34.

Stickstoff, wahrscheinlich herrührend von dem eingemengten Hohofentitan, beobachtete. Dieses Product ist nicht als Abscheidung aus der Schlacke, sondern als ein Sublimationsproduct, hervorgegangen durch Einwirkung des Wasserdampfes auf flüchtige Kieselverbindungen wie Fluor-, Chlor- oder Schwefelsilicium, zu betrachten. Feldspath fand Hausmann in dem Hohofen der Josephshütte bei Stollberg am Harze in gut bestimmbaren Krystallen von einer dem Labadror ähnlichen Zusammensetzung. Magneteisenstein wurde zuweilen in schönen Krystallen in Ritzen des Gestelles gefunden und verdankt seine Entstehung eingedrungenem Roheisen, das, von der Schlacke nicht mehr geschützt, durch den Gebläsewind unter Verbrennung des Kohlenstoffes zu $FeO \, . \, Fe_2O_3$ verbrannte. Unter ähnlichen Umständen beobachtete Hausmann in dem Massengestell des Altenauer Hohofens Krystalle von Eisenglanz, die mehr das Ansehen der Krystalle von Elba, als der vom Vesuv hatten, welche letztere durch Sublimation (Zersetzung von Eisenchlorid und Wasserdampf) entstehen und auch als künstliche Producte von Töpferöfen, in denen mit Chlornatrium glasirt worden, bekannt sind. Von bleiischen Ofenbrüchen finden sich unter den Sohlsteinen der Harzer Hohöfen nicht selten metallisches Blei, Mennige und sehr schönes krystallisirtes kieselsaures Bleioxyd. Auf der schon erwähnten Asbacher Hütte ist auch künstliches Grünbleierz in Krystallen und traubenförmigen Aggregaten vorgekommen, sowie eine Eisenblei-Legirung zu Königshütte in Schlesien, welche von Sonnenschein untersucht wurde.

Für die Erkenntniss der im Hohofen stattfindenden Vorgänge, die Theorie des Hohofenprocesses, haben die Untersuchungen der Hohofengase das wichtigste Material geliefert, daher dieselben an dieser Stelle eine ausführliche Besprechung finden mögen. Die Gase, welche im Ofen gebildet, die Schmelzsäule durchströmen und aus der Gichtöffnung entweichen, bilden die Gichtflamme, indem ihre brennbaren Bestandtheile noch hinreichend erhitzt sind, um sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, d. h. zu verbrennen. Jedoch erst seit Einführung der heissen Gebläseluft und besonders, seit Faber du Faur in Wasseralfingen (Württemberg) vorschlug, die Gichtflamme als Brennmaterial zu verwerthen, hat man der Zusammensetzung der Hohofengase grössere Aufmerksamkeit geschenkt. Das Gasgemenge des Hohofens besteht wesentlich aus Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Wasserdampf, die jedoch nicht in allen Theilen des Ofenschachtes gleichzeitig und auch nicht überall in demselben Verhältnisse zu einander auftreten. Abgesehen von dem Stickstoff, welcher aus der Luft herstammt, die in den Ofen eingeblasen wird, sind diese Gase theils directe theils indirecte Verbrennungsproducte des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, so das Kohlenoxyd und die Kohlensäure und der Wasserdampf, welche nicht mit der Beschickung in den Ofen gebracht sind, wie die Kohlensäure und das Wasser des Kalksteines, der Erze, des feuchten Brennmateriales, welche durch die Hitze nebst gewissen Zersetzungsproducten des Brennmateriales (Kohlenwasserstoff, Wasserstoff) abgeschieden werden. Die brennbaren Gemengtheile der Hohofengase sind Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff. Könnten dieselben im Ofen selbst vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden, so würde nicht ein so grosser Wärmeverlust entstehen, wie in der Wirklichkeit stattfindet. Bei der Schwierigkeit, sich die Gase

mit Sicherheit aus verschiedenen Theilen des Ofens rein zu verschaffen, ist die bisher ausgeführte Zahl von Hohofengas-Analysen noch nicht sehr bedeutend zu nennen, obgleich eine Vermehrung derselben im Interesse des praktischen Hohofenbetriebes, wie auch der Theorie des Hohofenprocesses als sehr wünschenswerth zu betrachten. Gasanalysen wurden bisher bekannt gemacht von Holzkohlenöfen durch Bunsen, Scheerer und Langberg, Heine, Richter, von Cokeshohöfen durch Ebelmen, von Steinkohlenöfen durch Bunsen und Playfair. Das Abfangen der zu untersuchenden Gase geschah theils durch Anbohren des Ofenschachtes in verschiedenen Höhen, theils durch eingesetzte Röhren von der Gicht aus; das Anbohren von der Seite hat den Nachtheil, dass der Ofen gewöhnlich Luft einsaugt, welche eine theilweise Verbrennung der Gase im Ofenschachte bewirkt und daher ihre relativen Mengen ändert, andererseits hat das Abfangen von oben her seine erheblichen Schwierigkeiten. Die beste bisher versuchte Methode ist wohl diejenige, welche zu Eisenerz zur Anwendung gekommen ist, und ihrer Einfachheit und verhältnissmässigen Sicherheit wegen in zukünftigen Fällen Nachahmung verdient. Zum Abfangen der Ofengase bediente sich Tunner schmiedeeiserner Röhren von $^1/_2$ Zoll innerem Durchmesser mit einer Wanddicke von $^1/_4$ Zoll. Diese Röhren in einzelnen Stücken von 4 bis 12 Fuss Länge waren an jedem Ende mit Schraubengewinden versehen und konnten vermittelst Schraubenmuffen zu beliebigen langen Strängen verbunden werden, ohne an der inneren Seite des Röhrenstranges bei dem Zusammenstossen zweier Stücke einen merkbaren Absatz zu bilden. Diese Röhren wurden von der Gicht aus auf verschiedene, jedesmal genau bestimmte Tiefen niedergelassen, indem sie langsam wie die Gichten niedergingen, von diesen mitgenommen wurden. An das aus der Gicht hervorstehende Ende wurde ein abgebogenes Röhrenstück angeschraubt, welches die Gase zu dem zum Abfangen bestimmten Gasometer führte, welcher zugleich als Aspirator wirkt. Es mögen demnächst die Resultate der ausgeführten Gasanalysen folgen[1]).

a. Holzkohlenöfen. Der Hohofen zu Veckerhagen, dessen Gichtgase Bunsen untersuchte, ist $20^3/_4$ Fuss hoch, wird mit Holzkohlen und erhitzter Gebläseluft von 150° bis 300° C. und 16 bis 17 Zoll Wassersäule Pressung betrieben. Scheerer und Langberg haben die Gase des Hohofens zu Bärum in Norwegen untersucht, welcher 28 Fuss hoch ist und mit Gebläsewind von 200° bis 300° C. und 14 Linien Quecksilberpressung geht, Richter die des Wrbnaofens zu Eisenerz, welcher 36 Fuss hoch, im Kohlensack 8 und auf der Gicht $2^1/_2$ Fuss weit ist und mit harten Holzkohlen und 200° C. warmem Gebläsewind von 18 bis 22 Linien Quecksilber Pressung betrieben wird; Heine endlich untersuchte die Gase des Hohofens zu Mägdesprung aus einer Tiefe von 10 Fuss unter der Gicht bei verschiedenem Ofengange. Die nachstehenden Tabellen geben die Zusammensetzung der Gase in 100 Volumen des Gemenges, nach Abzug des Wasserdampfes an.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 193. — Ebend. Bd. LX, S. 489. Berg- und hüttenm. Zeitung 1842, S. 807.

	Zusammensetzung der Hohofengase zu						
	Veckerhagen				Bärum		
Höhe über der Form	5¾′	11¾′	14¾′	17¾′	10′	15½′	23′
Stickstoff	64,58	63,89	66,29	62,34	64,97	64,28	64,43
Kohlensäure . . .	5,97	3,60	3,32	8,77	5,69	4,27	22,20
Kohlenoxyd . . .	26,51	29,27	25,77	24,20	26,38	29,17	8,04
Wasserstoff . . .	1,06	2,17	0,58	1,33	2,96	1,05	1,46
Kohlenwasserstoff	1,88	1,07	4,04	3,36	0,00	1,23	3,87
Brennbare Gase .	29,45	32,51	30,39	28,89	29,34	31,45	23,37

	Zusammensetzung der Hohofengase zu							
	Eisenerz[1]					Mägdesprung		
Höhe über der Form	⅓′	7⅓′	11⅓′	17⅓′	23⅓′	Gaargang	Halbgang	Rohgang
Stickstoff	66,34	66,66	68,81	71,36	70,50	60,3	58,9	61,2
Kohlensäure . . .	11,60	2,68	9,60	17,80	16,39	2,2	2,2	3,4
Kohlenoxyd . . .	22,06	30,66	21,59	10,89	13,11	36,4	38,4	34,1
Wasserstoff . . .	—	—	—	—	—	0,5	0,4	0,6
Kohlenwasserstoff	—	—	—	—	—	0,5	0,0	0,7
Brennbare Gase .	22,06	30,66	21,59	10,89	13,11	37,5	38,8	35,4

b. Cokeshohöfen. Ebelmen[2]) untersuchte die Gase der Cokeshohöfen zu Vienne und Pont l'Evêque im südlichen Frankreich und fand in den ersteren Folgendes:

Höhe über der Form	0′	3′	13½′
Stickstoff	60,70	63,59	64,66
Kohlensäure . . .	11,58	2,77	0,57
Kohlenoxyd . . .	25,24	31,83	33,59
Wasserstoff . . .	2,48	1,81	1,38
Kohlenwasserstoff	—	—	—
Brennbare Gase .	27,72	33,64	34,97

Es ist dieses die einzige Analyse von Cokesofengasen, welche wir besitzen und daher eine neue Untersuchung derselben sehr zu wünschen.

c. Steinkohlenöfen. Bunsen und Playfair[3]) untersuchten

---

[1]) Hier fehlen die Bestimmungen von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff, da sie in zu geringer Menge vorhanden waren. — [2]) Annal. des mines, [4.] T. V, p. 3; Ebendas. T. III, p. 167. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 145; Berzelius' Jahresberichte 1848, S. 54 u. 199.

die Gase des mit Steinkohlen betriebenen Hohofens zu Alfreton in Derbyshire, welcher $36^3/_4$ Fuss hoch und mit 330° C. heissem Winde von $8^3/_4$ Zoll Quecksilber Pressung betrieben wird.

Höhe über der Form	$2^3/_4'$	$12^3/_4'$	$16^3/_4'$	$22^3/_4'$	$25^3/_4'$	$31^3/_4'$
Stickstoff	58,05	56,75	60,46	59,95	52,57	55,35
Kohlensäure . . .	0	10,08	10,83	9,10	9,41	7,77
Kohlenoxyd . . .	37,43	25,19	19,48	19,32	23,16	25,97
Wasserstoff . . .	3,18	5,65	4,83	12,42	9,33	6,73
Grubengas . . .	0	2,33	4,40	6,64	4,58	3,75
Oelbildendes Gas .	0	0	0	1,57	0,95	0,43
Cyan	1,34	0	0	0	0	0
Brennbare Gase .	41,95	33,07	28,71	39,95	38,02	36,88

Ein Blick auf die Resultate der vorstehenden Analysen zeigt zunächst das nothwendige Alterniren in dem Mengenverhältnisse von Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche letztere theils durch den Sauerstoff des Gebläsewindes, theils durch den des Eisenerzes gebildet, aber bei hinreichender Temperatur und Berührung mit Kohle sofort wieder in Kohlenoxyd zurückgeführt wird. Bunsen unterscheidet drei über einander liegende Regionen des Ofenschachtes, die obere bis 4 Fuss unter die oberste Kohlengicht reichend, gleichsam eine Art von Brenn- und Röstofen, in welchem die Gase reich an Kohlensäure und Wasserdampf sind, die mittlere bis zum unteren Theile der Rast, den Reductionsraum, durch grossen Reichthum an Kohlenoxyd bezeichnet; endlich das Gestell oder der Schmelzraum, in welchem die Bildung von Roheisen und Schlacke geschieht. Die Zusammensetzung der Ofengase giebt ferner Aufschluss über die Menge der verloren gehenden Wärme, indem sich aus den durch Verbrennung erzeugten Wärmeeinheiten die Differenz zwischen ihnen und den aus der Verbrennung des aufgegebenen Brennstoffes resultirenden als absoluter Wärmeverlust ergiebt; dazu kommt noch, dass die Gichtgase glühend entweichen, welche entzogene Wärmemenge, nach Bunsen, 25 Proc. des Heizeffectes des Brennmateriales ist, während die Heizkraft der Gase nahe 50 Proc. derselben entspricht. Bei dem Hohofen gelangen also $^3/_4$ seines Brennmateriales nicht zur Benutzung in ihm selbst, daher die Gichtgase zu anderweitigen Zwecken, wie Heizung von Dampfkesseln, Warmwindapparaten, Trockenöfen u. s. f. vielfach benutzt werden. Nach Ebelmen kommen bei Cokeshohöfen etwa nur 18 Proc. des Brennstoffes im Ofen selber zur Benutzung, 82 Proc. der Wärme gehen fort, und davon etwa $^1/_8$ als freie Wärme. Die Analysen weisen auch auf Unterschiede in der Zusammensetzung der Gase bei den verschiedenen angewendeten Brennmaterialien, namentlich zeichnen sich die der Steinkohlenöfen durch das Auftreten der Destillationsproducte aus, welche sich in der mittleren und oberen Region des Ofenschachtes vorfinden, weshalb die Kohlenwasserstoffe dort ihr Maximum haben müssen, doch ist anzunehmen, dass neben ihnen sich auch noch andere Producte der Destillation bilden. Da das Grubengas niemals in Folge von Zersetzung des Wassers durch glühende Kohlen entsteht, dasselbe aber noch in beträchtlichen Teufen des Ofens auftritt, so muss die Region, in welcher die vollständige Vercokung der Steinkohle erfolgt, weiter als 24 Fuss

unter die Gicht hinabreichen. Da ferner bei 14 Fuss unter der Gicht die Gase die grösste Menge von Wasserstoff enthalten, so lässt sich schliessen, dass hier der Destillationsprocess am lebhaftesten vor sich geht. Demselben ist es auch zuzuschreiben, dass zwischen der Menge von Kohlenoxyd und Kohlensäure nicht eine solche Abhängigkeit herrscht, wie bei den Holzkohlenöfen; endlich nimmt das Verhältniss des Sauerstoffes zum Stickstoffe hier nach oben hin ab, während es bei den Holzkohlenhohöfen zunimmt. Die Gase bestehen aus den Destillationsproducten der Steinkohle, aus den Verbrennungsproducten jener und aus der Kohlensäure des Kalksteines in der Beschickung. Es ist wahrscheinlich, dass bei diesen mit Steinkohlen und heisser Luft betriebenen Oefen die Reduction des Erzes und die vollständige Abscheidung der Kohlensäure aus dem Kalksteine erst in der Höhe der Rast, bei den niedrigeren Holzkohlenöfen jedoch schon viel früher erfolgt, was mit der Abkühlung des Ofenschachtes durch den Destillationsprocess und das Aufgeben grosser Erz- und Steinkohlenstücke zusammenhängt; wenigstens lässt sich das daraus schliessen, dass die Zersetzung der Kohle bei dem Eintritt in das unterste Drittel des Ofens noch nicht beendet ist. Schon durch den Geruch bemerkt man in den Gasen der Steinkohlenhohöfen die Gegenwart von Ammoniak, und da z. B. der Hohofen von Alfreton, wenn das Ammoniak durch Chlorwasserstoffsäure condensirt würde, in 24 Stunden über 2 Centner Salmiak liefern könnte, so sollte die Production dieses werthvollen Salzes versucht werden. Die Gase der Holzkohlenhohöfen riechen dagegen, wenn sie aus dem Schachte bis zur Rast genommen werden, nach Kreosot, wie auch jeder Kohlenmeiler, indem in den meisten Fällen bei der Bereitung der Holzkohlen die Destillation nicht ganz beendet wird. Von der Rast abwärts haben sie jedoch in allen Oefen einen an Selen erinnernden Geruch, der, wie wohl nicht zu bezweifeln ist, von dem Cyan und seinen verschiedenen Verbindungen herrührt. Das Auftreten desselben schon unmittelbar über der Form ist gleichfalls theoretisch und praktisch von grossem Interesse, da es für die Vervollständigung der Reduction und Kohlung der Erze sehr wesentlich ist, und, wie weiter oben gesehen wurde, mit Kalium verbunden, namentlich in den Holzkohlenhohöfen eine reichliche Menge von Cyankalium erzeugt.

Stickstoff und Sauerstoff (in den Oxyden des Kohlenstoffs) stehen in den Hohofengasen in der Formgegend fast in dem Verhältnisse wie in der atmosphärischen Luft; nach der Gicht zu nimmt jedoch die Sauerstoffmenge in Folge der Reduction der Eisenoxyde zu; so ist z. B. dieses Verhältniss bei dem Hohofen zu Bärum 10 Fuss über der Form = 79 : 21,16; bei 18 Fuss = 79 : 24,35 und bei 23 Fuss = 79 : 31,28; dass dieses bei den Steinkohlenhohöfen umgekehrt sei, wurde bereits erwähnt, was, nach Bunsen, in der Oxydation des Cyankaliums seinen Grund hat.

Sollen die Hohofengase als Brennmaterial benutzt werden, so müssen sie in derjenigen Höhe des Ofenschachtes abgefangen werden, in der sie möglichst viel brennbare Gase enthalten; da sie jedoch für den Reductions- und Schmelzprocess selbst von grösster Wichtigkeit sind, so kann dieses erst in grösserer Höhe, etwa in dem obersten Drittel des Schachtes, geschehen, bei Steinkohlenhohöfen sogar noch höher hinauf als bei Holzkohlenöfen, um die Destillationsproducte

gleichfalls zu benutzen. In der Nähe der Gicht sind sie zu sehr mit Wasserdämpfen beladen und sie müssten erst abgekühlt und dann wieder erhitzt werden, damit man sie mit Vortheil verbrennen könnte. Wenn man die Zusammensetzung der Hohofengase kennt, so lässt sich ihre absolute Heizkraft und die zu ihrer Verbrennung erforderliche Luftmenge leicht durch Rechnung finden. Den Heizeffect des Kohlenstoffes = 1 gesetzt, so ist derselbe der Gichtgase, nach Scheerer, bei Holzkohlenöfen = 0,081 bis 0,06, bei Cokeshohöfen = 0,077 und bei Steinkohlenhohöfen = 0,162. Bei dem geringen specifischen Gewichte der Gase ist jedoch ihre specifische Heizkraft so klein, dass z. B. 1 Cubikzoll Holzkohle beim Verbrennen ebensoviel Wärme liefert, als 1 Cubikfuss Gichtgase von einem Holzkohlenofen. Die Verbrennungstemperatur der Gichtgase würde sich, nach Scheerer, berechnen bei Holzkohlenöfen auf 1075 bis 1255° C., bei Cokeshohöfen auf 1265° C. und bei Steinkohlenhohöfen auf 1480° C., welche bei Anwendung erhitzter Gebläseluft noch einer Steigerung von nur etwa 400° C. fähig wäre, jedoch zur genügenden Anwendung für Schweiss- und Puddelöfen immer noch zu niedrig sein würde. Dennoch hat man die Gichtgase zum Puddeln und Schweissen mehrfach angewendet (Wasseralfingen); die Anwendung ist aber wieder aufgegeben worden, weil zwei so verschiedene Operationen, wie Hohofen- und Puddelprocess sich schwierig gleichzeitig reguliren lassen.

Was demnächst die chemische Theorie des Hohofenprocesses [1]) betrifft, so geben die Gasuntersuchungen einiges Anhalten zu ihrer Beurtheilung, indem die Zusammensetzung der Gase auf die Reactionen schliessen lässt, denen sie von dem Brennmaterial, der Beschickung und der Temperatur ausgesetzt sind. Zur Reduction der Eisenoxyde ist eine directe Berührung derselben mit Kohle nicht erforderlich, indem die Reduction ausser geringen Mengen von Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und Cyan vorwiegend dem Kohlenoxydgas zugeschrieben werden muss, welches aus der gebildeten Kohlensäure durch den überschüssigen Kohlenstoff immer wieder reducirt wird. Scheerer [2]) theilt die ganze Beschickungs- und Brennmaterialsäule in fünf Zonen und nimmt an, dass in diesen verschiedene Reactionen vor sich gehen, ohne dass dieselben jedoch scharf von einander zu trennen wären. Die Vorwärmzone bildet den oberen Theil des Ofenschachtes, in dem die Eisenerze eine Röstung erleiden, wobei das chemisch gebundene und hygroskopische Wasser, Schwefel und zum Theil die Kohlensäure ausgetrieben werden, wodurch sie, wie beim Rösten der Eisenerze gesehen wurde, aufgelockert und zur Reduction geeigneter werden. Diese Reactionen hängen mit der hier herrschenden Temperatur zusammen, welche ihrerseits wieder von der Beschaffenheit des angewandten Brennmateriales, der Erhitzung des Windes und dem Ofengange abhängig ist. Im zweiten Schachtraume, der Reductionszone, steigt die Temperatur bereits so beträchtlich, dass die Reduction des Eisenoxydes zu Eisenoxydoxydul durch das aufsteigende Kohlenoxydgas bewirkt werden kann. Sobald die Beschickung weiter niedergeht, erfolgt die Reduction zu einer dem Hammerschlag ähnlichen Verbindung, $4FeO . Fe_2O_3$, bei der Annäherung an die Grenze des Kohlensackes ferner zu

---

[1]) Valerius, Roheisenfabrication S. 481. — Ebelmen, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1844, S. 113 u. 1851, S. 321. — Leblanc, Eisenhüttenkunde, Bd. I, S. 22; Bd. III, S. 174 u. 256. — [2]) Scheerer, Metallurgie Bd. II, S. 13.

Oxydul und endlich zu metallischem Eisen, womit die Wirkung dieser Zone beendet ist (vergl. die Versuche Tunner's S. 1043 bis 1047). Nach Ebelmen's Untersuchungen ist die Zusammensetzung der Gase von Holzkohlenhohöfen und Cokeshohöfen vom Kohlensack bis zur Gicht sehr verschieden. Bei letzteren liegt im Allgemeinen die Reductionszone höher als bei ersteren. Erfahrungsmässig braucht man nämlich bei Cokes für dasselbe Roheisenquantum doppelt so viel als bei Holzkohlen, weil die einmal gebildete Kohlensäure sich schwieriger in Kohlenoxyd umwandelt, als bei den leicht durchdringlichen Holzkohlen. Je mehr Brennstoff nun verbraucht wird, desto grösser muss die Menge der erzeugten Gase und Wärme sein, daher auch die Temperatur an den entsprechenden Höhen der Schmelzsäule höher ausfällt und die Reduction der Eisenoxyde früher beginnt. Dieses hat aber auch zur Folge, dass die Kohlensäure in den heissen oberen Theilen des Schachtes noch reducirt werden kann, weshalb die Gichtgase der Cokeshohöfen reicher an Kohlenoxyd und demgemäss auch ein besseres Brennmaterial als diejenigen der Holzkohlenhohöfen sind. Die Menge des Wasserstoffes, durch Zersetzung des mit dem Winde eingeblasenen Wasserdampfes erzeugt, wechselt vom Kohlensack bis zur Gicht fast gar nicht. Wird dem Cokeshohofen oberhalb des Kohlensackes die Hälfte seiner Gase entzogen, so bleiben im Vergleich zur Erzmenge noch ebensoviel zurück als bei Holzkohlenhohöfen. Am Kohlensack ist die Zusammensetzung von beiden fast gleich, die Kohlensäure ist verschwunden und die Reduction im Kohlensacke beendigt, nur sind die Gase der Cokeshohöfen heisser. In der Rast, der Kohlungszone, beginnen die schlackengebenden Bestandtheile schon auf einander einzuwirken und es geht hier die Kohlung des Eisens vor sich, deren Beendigung jedoch erst im Obergestell geschehen ist. Bei sehr leichtflüssigen Erzen kann schon vor vollendeter Reduction und Kohlung die Schmelzung eintreten, wobei Eisenoxydul verschlackt wird und Rohgang erfolgt. Zur Erreichung einer vollständigen Roheisenbildung vor der Schmelzung muss die Beschickung hinreichend strengflüssig gemacht, die Erze müssen gehörig zerkleinert und ihnen hinreichende Zeit gelassen werden, was durch eine zweckmässige Gattirung und Beschickung zu erreichen ist. Bei schwer reducirbaren Erzen muss die Beschickung strengflüssiger eingerichtet werden, damit die Gichten länger im Ofen verweilen. Wie nothwendig eine hinreichende Kohlung des Eisens ist, beweist der Gang eines Hohofens zur Genüge. Hat die Kohlung vor dem Eintritt der Beschickung in den Schmelzraum nicht stattgefunden, so erfolgt bei einem schlechten Ofengange ein unvortheilhaftes Ausbringen. Die Substanzen, welche die Kohlung des Eisens gemeinschaftlich bewirken, sind das Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Cyankalium, von denen letzteres durch Abgabe von Kohlenstoff oder Zerlegung durch Kohlensäure in Stickstoff, Kohlenoxydgas und kohlensaures Kali in der Reductionszone verschwindet; nach Müller[1]) ist es aber auch noch über dem Kohlensacke gefunden worden. Im Obergestelle, der Schmelzzone, wird die Kohlung beendet, die schlackigen Bestandtheile fangen an zu erweichen, je weiter sie in das Gestell niedersinken, und gelangen vor oder etwas über den Formen zur Schmelzung, wobei das Roheisen tropfenweise aus den Schlacken ausschmilzt, die in hinreichender Menge vorhanden sein

---

[1]) Bergwerksfreund Bd. V, S. 285.

müssen, um es gegen die oxydirende Einwirkung des Gebläsewindes zu schützen. Verbrennt dennoch Eisen durch den Wind, so entwickelt es eine sehr hohe Temperatur, welche sich aus der specifischen Wärme der Verbrennungsproducte auf 2690° C. berechnet. Die Folge davon ist, dass die aufsteigenden Gase eine hohe Temperatur annehmen, während im Heerde eine entsprechende Temperaturerniedrigung eintritt, sich ein Eisensilicat daselbst bildet, sogenannte Rohschlacke, und weisses kohlenstoffarmes Roheisen erfolgt. Unter der Form, in dem Eisenkasten oder Heerde, sondern sich endlich die geschmolzenen Massen nach ihrem specifischen Gewichte ab, zu unterst das Roheisen, darüber die Schlacke. Eine Abkühlung desselben, z. B. durch häufiges Schöpfen, ist möglichst zu vermeiden, weil sonst das graue Eisen leicht in weisses übergeht. Da das Roheisen, dessen Schmelzpunkt ungefähr bei 1600° C. liegt, in einem über 2000° C. erhitzten Zustande in den Heerd gelangt, so bleibt es in demselben längere Zeit flüssig und man kann grössere Mengen desselben ansammeln. Wie aus Vorstehendem hervorgeht, liegt die Wärmequelle des Hohofens in der Verbrennungszone, aus welcher der Gasstrom die Wärme nach oben führt. Demselben bewegt sich wärmeabsorbirend die Brennmaterial- und Beschickungssäule entgegen, wirkt also abkühlend nach unten. Demnach pflanzt sich jede Temperaturerniedrigung im Schmelzraume nach oben, jede solche in einem anderen Ofentheile zugleich nach oben und unten fort. Ursachen einer Temperaturerhöhung sind: Brennmaterial von hohem pyrometrischen Wärmeeffect, grosse relative Menge desselben, stark gepresste und erhitzte Gebläseluft, welche möglichst wasserfrei ist; ferner trockenes und geröstetes Erz, trockene Zuschläge und gebrannter Kalkstein, gut verkohltes Brennmaterial, gleichmässige Zerkleinerung der Beschickung, fehlerfreie Beschaffenheit der Ofenmauern und Nichtableitung der Hohofengase. Wie wesentlich die Temperatur auf die Beschaffenheit des erfolgenden Roheisens einwirkt, hat Gurlt[1]) nachgewiesen. Ist nämlich bei gaarem Ofengange das reducirte Eisen, welches nicht an andere elektronegative Bestandtheile gebunden ist (Schwefel, Phosphor, Arsen), zum Theil mit Kohlenstoff verbunden in das Gestell eingerückt, so muss es in demselben, da es verengt ist, verhältnissmässig lange Zeit verweilen und findet hier Gelegenheit, sich mit Kohlenstoff vollständig zu sättigen, d. h. Kohleneisen im Maximum, Fe_4C, zu bilden. Das wenigstens zum grössten Theile mit Kohle gesättigte Eisen tritt nun in die Schmelzzone ein, wird immer stärker erhitzt und endlich geschmolzen. War die in der Schmelz- und Verbrennungszone herrschende Temperatur nicht viel höher, als der Schmelzpunkt des Spiegeleisens, so bleibt dieses unverändert und wird nach dem Abstich als weisses Roheisen mit gar keinem oder nur wenig Graphit erhalten, welcher im letzteren Falle durch Silicium ausgeschieden ist, da dieses sich erst bei dem Schmelzpunkte des Spiegeleisens reducirt. Ist dagegen die Temperatur viel höher als der Schmelzpunkt des Spiegeleisens, so wird dieses beim Durchgang durch erstere unter Bildung von Fe_8C und Abscheidung von Graphit zerlegt, und man erhält beim Abstechen graues Roheisen; bei unvollständiger Zersetzung des Fe_4C, d. i. geringerer Temperatur, erfolgt halbirtes oder weisses Roheisen, welches letztere sich von dem ersteren wesentlich durch seinen Gra-

[1]) Bergwerksfreund Bd. XVIII, S. 325.

phitgehalt unterscheidet (vergl. die Analysen von Roheisen S. 994). Directe, für die Theorie des Hohofenprocesses sehr wichtige Bestimmungen wurden in der neuesten Zeit unter Tunner's[1]) Leitung an zwei Holzkohlenhohöfen, dem Wrbna- und Stephanofen zu Eisenerz in Steyermark, angestellt, um zu ermitteln, in welchem Zustande sich das Eisenerz in den verschiedenen Schachttiefen befinde. Zu diesem Zwecke wurde eine eiserne durchlöcherte Büchse an einer eisernen Kette mit der Beschickung in den Ofen gebracht und von derselben mit der gleichen Geschwindigkeit niedergezogen, wie sie selbst niedersank. Diese Büchse wurde mit Stücken desselben Eisenerzes, welches verschmolzen wurde, theils mit, theils ohne Kohlenstückchen gefüllt und aus verschiedenen Ofentiefen, in denen sie gerade so lange wie auch die Beschickung verweilt hatte, hervorgezogen und untersucht. Die zu Eisenerz im Wrbnaofen verschmolzenen Erze waren geröstete Spatheisensteine, mit denen auch die Probebüchse gefüllt wurde, sie enthielten demnach schon Eisenoxydoxydul, weshalb der Anfang der Reduction des Eisenoxydes nicht genau ermittelt werden konnte. Die rothbraune Farbe, welche die Erze an der Oberfläche erhalten, zeigte sich bei dem aus der Probebüchse kommenden Erze bis zur Tiefe des Kohlensackes immer mehr in eisengrau verwandelt. Die erste deutliche Veränderung wurde in der Tiefe zwischen 15 und 16 Fuss von der Gicht gefunden, also ungefähr in einer Stunde nachdem die Erzgicht in den Ofen gelangt war und woselbst die Temperatur bereits 650° C. und nicht 400° C., wie gewöhnlich für den Anfang der Reduction angenommen wird, erreicht hatte. Die ersten Anzeichen von einer Reduction zu metallischem Eisen kamen erst aus einer Tiefe von 22—25 Fuss, d. h. nahe dem Kohlensack, 2 Stunden nach erfolgtem Aufgichten und bei einer Temperatur von 850° bis 900° C. — Bei dem 40 Fuss hohen Stephanofen, welcher halb gerösteten Spatheisenstein, halb ungerösteten Thoneisenstein verschmilzt, zeigten sich die ersten Spuren begonnener Reduction bei 20 bis 25 Fuss Schachttiefe oder 3½ bis 4 Stunden nach dem Aufgichten, die beginnende Reduction zu metallischem Eisen jedoch erst bei 31 Fuss nach 6 Stunden und bei einer Temperatur von 840° C. Diese Beobachtungen beweisen, dass die begonnene Reduction rascher durch eine schnell steigende Temperatur, als durch längeres Verweilen in niedrigerer Temperatur gefördert wird, ferner, wie nachtheilig die Anwendung roher Erze auf Temperatur und Ofengang einwirkt. Bei beiden Oefen sahen die aus der Tiefe des Kohlensackes erhaltenen Erzstücke noch ganz so aus, wie sie nach einer Röstung in einem Gasröstofen sind, daher in beiden Fällen die Reductionszone (zur Bildung metallischen Eisens) noch nicht in dem eigentlichen Ofenschachte gelegen hat, der ganz zur Vorbereitungszone zu rechnen ist. Bemerkenswerth ist, dass die Erze in der Büchse zwar auch ohne beigegebene Kohlenstückchen, mithin lediglich durch die durchziehenden Ofengase reducirt wurden, allein entschieden weiter war die Reduction vorgerückt, wenn eine Berührung mit Kohle stattgefunden hatte. Aus dieser gesteigerten Intensität der Reduction durch unmittelbare Berührung ist zu schliessen, dass bei schwer reducirbaren Erzen, wie Schweissofen- und Puddelschlacken, beim Ein-

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Jahrb. d. k. k. Montanlehranst. zu Leoben u. Przibram, Bd. IX. u. X.

binden in Kalk ein Zusatz von Kohle sehr vortheilhaft sein würde. Der Anfang im Aufnehmen des Kohlenstoffes, der Kohlung, konnte nur durch den Einfluss ermittelt werden, welchen die Ofengase auf den zum Abfange derselben in den Ofen gelassenen eisernen Röhrenstrang ausübten; derselbe wurde in 30 Fuss Tiefe, also bei $4^1/_3$ Fuss über der Form, $^1/_2$ Stunde lang erhalten und dadurch auf nicht ganz einen Fuss Länge an seiner Oberfläche auf eine Linie tief in Stahl verwandelt, woraus folgt, dass bei diesem Ofen die Kohlung 5 Fuss über den Formen schon in merklichem Grade begonnen hatte. Natürlich wächst die Intensität der Kohlung mit der zunehmenden Temperatur bis vor die Formen.

Diese von Tunner angestellten directen Ermittelungen sind für die Beurtheilung des Hohofenprocesses von hohem Werthe und es wäre wünschenswerth, dieselben auch demnächst bei Cokeshohöfen zu machen, deren Constructionsverhältnisse von wesentlichem Einflusse auf die Resultate sein werden; namentlich ist vorauszusehen, dass alle Reactionen schon in grösserer Höhe über der Form ihren Anfang nehmen werden, als bei den Oefen zu Eisenerz.

Weiter sind für die Theorie des Hohofenprocesses noch einige physikalische Erscheinungen von Wichtigkeit, welche noch kurz besprochen werden sollen, nämlich die Temperaturen, Spannungen und Mengen der Ofengase und das Niedersinken der Gichten. Was zunächst die Temperaturbestimmungen in den verschiedenen Theilen der Schmelzsäule betrifft, so sind sie früher öfter versucht worden, doch wegen grosser Schwierigkeiten ungenau ausgefallen. Tunner[1]) wendete hierbei zur Messung der Temperatur der Gicht und bis zum Schmelzpunkte des Bleies (320° C.) das Quecksilberthermometer, von da an Metallegirungen aus Blei und Silber (Schmelzpunkt von 400° bis zu 980° C.), oder Blei und Gold (1030° bis 1100° C.), oder Silber und Platin (1175° bis 1625° C.) mit berechneten Schmelzpunkten an.

Einige vorgenommene Versuche zeigten, dass das weisse strahlige Roheisen bei etwa 1600° C. schmilzt, wogegen dem reinen grauen Holzkohlenroheisen ein Schmelzpunkt von ungefähr 1700° C., dem harten Stahl ein solcher von etwa 1850° C. und dem harten Stabeisen von annähernd 2000° zukommt.

Dieselbe Büchse, welche die Probeerze enthielt, wurde auch zur Temperaturmessung in der Weise angewendet, dass in einem schmiedeeisernen Ringe derselben halbrunde Vertiefungen von 2 Linien Weite und Tiefe angebracht waren; in diese legte man kleine Stückchen der verschiedenen Legirungen und bedeckte sie mit einem zweiten eisernen Ringe, so dass sie nicht herausfallen konnten. Nach jedesmaligem Versuche gab die schwerschmelzbarste geschmolzen Probe den höchsten Temperaturgrad an, welchen die Probebüchse erreicht hatte. Da die Probekapsel jedoch nicht bis in den eigentlichen Schmelzraum gebracht werden konnte, so mussten die Temperaturbestimmungen in diesem durch das in der Brust und im Niveau der Formen befindliche Lichtloch geschehen. Doch ergab sich, dass es nur einen kleinen Raum vor den Formen giebt, den Focus, in welchem das Temperaturmaximum liegt; dieser Focus vor jeder Form hatte 4 bis 6 Zoll von derselben entfernt eine Länge von etwa 6 Zoll und reichte noch 4 bis 8 Zoll zu jeder Seite; er war dadurch zu erkennen, dass ein schmiedeeiserner Stab darin schon nach $1^1/_2$ Mi-

[1]) Berg.- u. hüttenm. Zeitung 1860, Nro. 21; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 315.

nuten stärkste Schweisshitze angenommen hatte, jedoch schmolz feiner Platindraht darin nicht, daher die Temperatur des Focus, die des Verbrennungsraumes vor jeder Form, zwischen 1900° und 2500° C., wahrscheinlich bei 2200° C. angenommen werden kann. (Nach Scheerer ist das Temperaturmaximum in einem mit 400° C. heisser Gebläseluft betriebenen Hohofen etwa gegen 3400° C. Aubel[1]) fand in dem Focus der Düse, welcher in der Richtung des Luftstroms gemessen, eine Ausdehnung von etwa 5 Zoll zeigte, und bei $2^1/_2$ Zoll Entfernung von der inneren Ofenwand anfing, die Temperatur hinreichend zum Schmelzen von Platin; 8 bis 16 Grm. dieses Metalls auf Cokesstäbchen in den Focus gebracht, schmolzen in 4 bis 5 Minuten vollständig; sogar Proben von $1^1/_2$ Loth Platin wurden in 7 Minuten etwa bei Anwendung von Wind von nur 3° C. (bei einer Temperatur der äusseren Luft von — 40° C.) in nahe 7 Minuten vollständig geschmolzen; auch pulverisirter Bergkrystall schmolz; Iridium frittete zusammen ohne zu schmelzen. Aubel glaubt, dass bei Anwendung erhitzter Gebläseluft die Temperatur zum Schmelzen von Iridium gesteigert wird. Er schätzt daher die Temperatur des Eisenhohofens zu 2600° bis 3000° C. Fe.).

Tunner hat in der oben angegebenen Weise in verschiedenen Schachttiefen 12 Temperaturbestimmungen vorgenommen, welche nachstehend grösser gedruckt, wogegen die Zwischenwerthe interpolirt sind.

Schachttiefe Fuss	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperatur	**50**	55	60	70	**90**	120	160	**340**	460	480	520	**550**	576
Differenz	0	5	5	10	20	30	40	180	80	60	40	30	26

Schachttiefe Fuss	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Temperatur	599	620	**640**	660	**680**	705	735	780	**840**	880	900	**910**
Differenz	23	21	20	20	20	25	30	45	60	40	20	10

Schachttiefe Fuss	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Temperatur	**950** 935	965	1005	1065	**1150**	1230	1300	1360	1410	**1450**	1430	1400
Differenz	25	30	40	60	85	80	70	60	50	40	30	20

Diese Tabelle giebt interessante Aufschlüsse über die Theorie des Wrbna-Holzkohlenofens; zunächst ist ersichtlich, dass die Temperatur von der Gicht, wo sie nur 50° C. ist, bis vor die Formen um 1400° C. steigt, dagegen unterhalb der Formen wieder um 50° C., durch Abkühlung des geschmolzenen Eisens im Eisenkasten sinkt. Die Temperaturzunahme ist aber keine constante, sondern abwechselnde, indem sie in einigen Theilen des Ofens rascher, in anderen langsamer erfolgt, was offenbar mit den in ihnen stattfindenden chemischen Vorgängen zusammenhängt. Von der Gicht an bis zu 6 Fuss Teufe nimmt die Wärme constant zu, macht aber dann plötzlich einen Sprung von 180° C., was damit zusammenhängt, dass sich in dem Ofen ein eiserner Füllcylinder befindet, welcher bis 6 Fuss reicht und dazu dient, die

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXV, S. 283; Polyt. Centralbl. 1860, S. 1434.

Ofengase aus dem zwischen ihm und dem Ofen befindlichen ringförmigen Raume zu weiterer Benutzung ableiten zu können. Dieser stets mit der Beschickung gefüllte Cylinder absorbirt sehr viel Wärme und ist die Ursache der plötzlichen Abkühlung, sobald die Gase mit ihm in Berührung kommen. Von 7 Fuss an steigt nun die Wärme bis zu 17 Fuss, jedoch bis 14 Fuss in abnehmendem Verhältniss, nur in den drei letzten nimmt sie constant zu und hat hier 680°C. erreicht. Bis hierher hat noch keine Reduction, sondern nur eine Vorwärmung der Schmelzsäule stattgefunden. Von hier an erfolgt jedoch die Reduction, wie die bis 21 Fuss rasch anwachsende Temperatur anzeigt, indem durch die Verbrennung der Kohle und des Kohlenoxydes durch den Sauerstoff des Erzes zum grössten Theile Kohlensäure entsteht, welche beim Aufsteigen durch die Schmelzsäule keine hinreichende Temperatur mehr findet, um sich wieder zu Kohlenoxyd zu reduciren; sie beträgt daher beim Entweichen aus der Gicht (s. S. 1037 und 1038) noch 16,39 Proc. aller Gase, dem Volumen nach. Von 22 bis zu 29 Fuss nimmt die Reduction stetig bei einer bis auf 1150° C. steigenden Temperatur zu, doch ist bei 22 Fuss schon die Temperatur hoch genug, um die durch die Reduction gebildete Kohlensäure in Berührung mit Kohle zu reduciren. Da hierdurch aber Wärme gebunden wird, so wächst die Temperatur von 22 bis 24 Fuss in abnehmendem Verhältniss; hier ist die Abkühlung durch die Bildung des Kohlenoxydgases relativ am stärksten, während sie in den nächstfolgenden 5 Fuss von der Wärmevermehrung durch die Reduction der Erze zu regulinischem Eisenoxyde überwogen wird. Bei 29 Fuss ist die Reduction der Erze zu regulinischem Eisen als grösstentheils beendet zu betrachten, und es beginnt jetzt, von 5 Fuss über der Form an, d. h. erst nach dem Eintritt in das Gestell, die Kohlung, während die letzten Reste der noch vorhandenen Metalloxyde reducirt werden. Mit der Absorption des Kohlenstoffes aus dem Cyan und anderen Gasen entsteht aber wieder eine allmälige Verlangsamung der Temperaturzunahme bis vor die Formen, wo die absolute Wärmemenge ihr Maximum erreicht, um sich dann im Eisenkasten wieder etwas zu verringern. Dieses Beispiel zeigt recht deutlich, wie wichtig die bisher fast ganz vernachlässigten Temperaturbestimmungen für den Hohofenprocess sind, und es wäre die Wiederholung derselben bei möglichst vielen Oefen dringend zu empfehlen, zumal sie verhältnissmässig leicht anzustellen sind.

Die Spannung der Ofengase wurde schon mehrmals, namentlich von Heine[1]), zu bestimmen versucht, jedoch ohne genügenden Erfolg. Tunner brachte zu dem Zwecke an dem oberen Ende des eisernen Röhrenstranges, mit welchem er die Gase ableitete, ein Manometer an, um den auf dieses ausgeübten Druck zu bestimmen. Da sich jedoch die Gase bei dem Aufsteigen in der Röhre beträchtlich abkühlen, da sie ferner durch die Reibung in derselben beträchtlich an Geschwindigkeit verlieren mussten, so können die direct gefundenen Werthe nicht die richtigen, vielmehr müssen sie beträchtlich zu klein sein. Während der Druck der 200° C. heissen aus zwei Düsen von 30 und einer von 16 Linien Durchmesser eingeblasenen Gebläseluft 18—22 Linien Quecksilberdruck = 216 bis 274 Linien Wassersäule-Pressung hatte, wurden von dem Manometer in der Formhöhe nur 48 bis 54 Linien,

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1842, S. 807.

$7^1/_2$ Fuss über derselben 40 bis 45, 23 Fuss unter der Gicht 32 bis 36, 17 Fuss unter derselben 20 bis 24, bei 11 Fuss 12 bis 15 und bei 7 Fuss von oben gar nur 9 bis 11 Linien Wassersäule angezeigt. Wenngleich diese Bestimmungen den absoluten Werthen nicht entsprechen können, so zeigen sie doch deutlich, dass mit der Temperatur auch die Spannung der Gase stark abnimmt und würde es vielleicht gelingen, richtigere Werthe, mit Berücksichtigung des jedesmaligen Querschnittes, durch Rechnung aus der Temperatur der Gase zu finden. Doch zeigen auch die relativen Werthe der Spannung den directen Zusammenhang mit dem Ofengange an; während das Manometer an den Windständern zwischen 18 bis 24 Linien Quecksilber schwankte, variirte dasselbe in der Gicht genau zu gleicher Zeit zwischen 9 bis $10^1/_2$ Linien Wassersäule; ebenso konnte bemerkt werden, dass sich eine der Seitenformen mit einer Nase verlegt hatte, wobei die Spannung der Gichtgase von 9 bis 11 sogleich auf $4^1/_2$ bis $6^1/_2$ Linien gefallen war. Je geringer die Spannung der Gichtgase ist, desto langsamer können sie nur entweichen und desto weniger Gebläsewind kann in derselben Zeit in den unteren Theil des Ofens gelangen, desto langsamer muss demnach auch der Gichtenwechsel sein. Die geringere den Ofenschacht durchströmende Gasmenge muss auch von grossem Einflusse auf den ganzen Gang des Hohofens sein, und die Anbringung eines Manometers an der Gicht jedes Ofens, dessen Gase zu irgend welchen Zwecken abgeleitet werden, würde zur leichten Erkenntniss der im Ofen vorgehenden Veränderungen oder Störungen (Versetzungen, Kippen der Gichten) dienen können. Schliesslich ist noch des Niederganges der Gichten in dem Ofenschachte zu erwähnen; dass das aufgegebene Material nicht in horizontalen Schichten nieder sinken kann, wie es an der Gicht ausgebreitet wird, ist leicht ersichtlich, wenn man bedenkt, wie der Sand aus einer Sanduhr abläuft, nämlich so, dass die Mitte stets trichterförmig vertieft ist, indem die Massen, welche sich in der Mitte befinden, schneller sinken, als am Rande, den an letzterem befindlichen daher beträchtlich voraus-eilen. Die zu gleicher Zeit aufgegebenen Erze können daher auch nie gleichzeitig in das Gestell einrücken, sondern die auf der Gicht in der Mitte befindlichen gelangen mit solchen, die sich in tieferen Gichten am Rande befunden haben, gleichzeitig zur Schmelzung. Die Bewegung der Schmelzsäule richtet sich aber auch noch nach dem specifischen Gewichte und der relativen Grösse der Schmelzmaterialien; grössere Stücke und schwerere Materialien, also Erze und Kalkstein, werden stets schneller niedergehen als die leichteren Kohlen und Cokes, welche zur Seite gedrängt, an der Ofenwand einen Mantel, den sogenannten trägen Mantel bilden, auf dessen Existenz zuerst Wachler[1]) aufmerksam gemacht hat. In Folge des Vorrollens der Erze werden dann diese auch niemals mit denselben Kohlen geschmolzen, mit denen sie aufgegichtet wurden, sondern mit solchen, die sich schon viel länger im Ofen befunden haben. Bei Tunner's Versuchen zu Eisenerz konnte das Niedergehen der Gichten an der Geschwindigkeit beobachtet werden, mit welcher die Probebüchse niedergezogen wurde. Der Wrbnaofen fasst 50 volle Gichten zu je 23 Kubikfuss, doch zeigte die Erfahrung, dass Aenderungen in der Beschickung sich schon in

---

[1]) Preuss. Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen. Bd. III, S. 269.

der 35. und 36. Gicht vor der Form bemerklich machen; um zu sehen, wie schnell das Vorrollen der Erze vor den Kohlen geschieht, wurde eine doppelte Erzgicht gesetzt und schon in der 27. Gicht zeigten sich einzelne unvorbereitete Erzstücke vor der Form; mit der 28. kamen schon grössere Mengen derselben schwarz vor die Formen, wurden daselbst geschmolzen und verschlackt, nach der 31. war aber der Gang wieder regelmässiger und nach der 33. und 34. Gicht keine Spur mehr von der absichtlichen Störung vorhanden. Die Erze gelangen daher bei dem Wrbnaofen in $^2/_5$ der Zeit vor die Formen, welche die gleichzeitig aufgegebenen Kohlen erfordern. Das Vorrollen würde ganz beträchtlich vermindert werden, wenn man den Ofenschacht mehr cylindrisch machte und die Erze vorzugsweise auf die Perypherie der Gicht und weniger auf ihre Mitte setzte, was auch bei den mit Steinkohlen und Cokes betriebenen Hohöfen gewöhnlich geschieht. Da die im Ofen durch Veränderung der Beschickung beabsichtigten chemischen Reactionen von der Zeit abhängig sind, in welcher sie wirksam werden können, so ist leicht einzusehen, wie sehr dieser einfache mechanische Vorgang des Vorrollens der Erze auch für den Theoretiker von Wichtigkeit ist.

Als Anhang zu der Gewinnung des Roheisens [1]) mögen hier noch einige Worte über die Veränderung des Roheisens durch das Umschmelzen und die Veredelung der Gusswaaren folgen. Das Umschmelzen des Roheisens behufs Verfeinerung oder Giesserei kann in verschiedenen Apparaten, Schmelztiegeln, Cupolöfen oder Flammöfen geschehen, doch erleidet es dabei fast immer merkliche Veränderungen. Bei dem Umschmelzen in Tiegeln finden noch die geringsten Veränderungen statt, doch kann man durch sehr starkes Ueberhitzen gaares weisses Roheisen in graues verwandeln und eine Abscheidung von Graphit bewirken. Bei dem Umschmelzen in Cupolöfen verändert sich gaares graues Roheisen, obgleich in Berührung mit Brennmaterial, nur wenig, jedoch kann es bei zu geringer Hitze einen Theil des Graphites wieder auflösen und dadurch weisser werden. Leichtflüssiges phosphorhaltiges gaares graues Eisen wird dagegen stets weiss und kann nur in hohen, mit Holzkohlen betriebenen Cupolöfen umgeschmolzen werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Im Flammofen umgeschmolzen scheidet graues Roheisen stets etwas Graphit und Silicium ab und wird dadurch beträchtlich dichter und fester, ohne seine Weichheit zu verlieren; halbirtes und leichtflüssiges graues Eisen wird dagegen leicht weiss und nimmt alle Eigenschaften des weissen Eisens an. Das Glühen des Roheisens bringt gleichfalls bedeutende Veränderungen in seiner Beschaffenheit hervor, je nachdem es unter Zutritt der Luft oder in Berührung mit anderen Substanzen geschieht. Wird graues Roheisen anhaltend bei Luftzutritt geglüht, so

---

[1]) Von welcher Bedeutung die Gewinnung von Roheisen — der Grundlage der Industrie im weitesten Sinne — ist, lässt sich aus der massenhaften Production abnehmen; sie wird zu jährlich gegen 150 Millionen Centner angegeben; nämlich England 75,3, Frankreich 17,2, Nord-Amerika 16,0, Deutschland 15,5, Belgien 6,5, Oesterreich 5,7, Russland und Polen 4,7, Schweden 4,3, Spanien 1,0 Millionen Centner. Nach einer anderen Angabe producirte Preussen im Jahre 1839 in 129 Werken 1 933 982 Centner Roheisen; 1858 in 194 Werken 8 266 866 Centner; 1860 in 184 Werken 7 894 201 Centner. Die übrigen Staaten des Zollvereins (mit Ausnahme von Sachsen) producirten 1860 in 183 Werken nahe 2,4 Millionen Centner Roheisen. Fe.

löst sich langsam der Graphit in demselben auf und es wird weiss; wird dagegen weisses Eisen ebenso behandelt, so verliert es einen Theil seines chemisch gebundenen Kohlenstoffes und verwandelt sich in ein stahlartiges Product. Hierauf beruht das sogenannte Blatteln-braten der steyermärkischen Frischschmiede und Tunner's Glühstahlbereitung, wovon weiter unten. Hartes weisses Eisen, bei Abschluss der Luft, zwischen einem Gemenge von Kohlenstaub und Knochenasche geglüht, wird dadurch weicher; das Verfahren heisst Adouciren oder Tempern. Die Darstellung des sogenannten hämmerbaren Gusseisens (*fonte malléable*), aus welchem gegenwärtig in England und Deutschland grosse Massen von Werkzeugen geringer Qualität, Beile, Aexte, Messer, Scheeren, Säbelgefässe u. s. f. erzeugt werden, beruht auf einer theilweisen Entkohlung des Roheisens durch Glühen in Berührung mit Sauerstoff. Das feinkörnige graue Holzkohlen-Roheisen, welches sehr rein sein muss, wird in Tiegeln in einem Gebläseofen, welcher 5 bis 6 derselben fasst, umgeschmolzen und in Formen von fettem Sande, welche zuvor stark erhitzt wurden, möglichst schnell und heiss gegossen. Die Umwandelung der Gussstücke geschieht dann durch anhaltendes Glühen derselben in Tiegeln von 6 Zoll Durchmesser und 12 Zoll Höhe, in welche sie in ein sauerstoffreiches Pulver, gewöhnlich bestehend aus Eisenoxyd, Braunstein, manganhaltigem oder reinem Rotheisenstein, eingeschichtet werden. In der neuesten Zeit wendet man zu diesem Zwecke auch Zinkoxyd an. Das Glühen erfolgt in einfachen Brennöfen und dauert bei kleinen Gegenständen 8 bis 10, bei grösseren 40 bis 60 Stunden. Durch den Glühprocess wird dem Gusseisen Kohlenstoff entzogen und es in zähes Eisen (z. Th. stahlartiges) umgewandelt, welches sich beliebig biegen und schweissen und in jeder Beziehung wie Schmiedeeisen behandeln lässt, daher es auch nur mit Unrecht noch den Namen Gusseisen trägt. Die Veredelung der Gusswaaren geschieht gewöhnlich durch Ueberziehen derselben mit anderen Substanzen, wie Emaille (s. d. Art), Gold, Silber, Kupfer, Zink und Zinn. Von diesen Metallen ist das Ueberziehen mit Zinn, das Verzinnen des Gusseisens an dieser Stelle erwähnenswerth. Diese Operation ist nicht ohne Schwierigkeit, da die zu verzinnende Oberfläche metallisch rein sein muss, was entweder durch Abdrehen der so genannten Gusshaut oder durch Abbeizen erreicht wird. Das Beizen geschieht gewöhnlich mit verdünnter Schwefelsäure, doch eignen sich einige Metallsalze besser dazu, namentlich wenn sie angesäuert sind. So ist z. B. eine brauchbare Beize aus 76 Theilen verdünnter Schwefelsäure und 4 Thln. Chlorzinn zusammengesetzt; eine andere besteht aus 98 Thln. verdünnter Salzsäure und 2 Thln. eines Kupfersalzes (Kupfervitriol, Chlorkupfer, salpetersaures Kupferoxyd). Der auf die eine oder andere Weise gereinigte Gegenstand wird nun bis zum Schmelzpunkt des Zinnes erhitzt, in flüssiges Zinn getaucht und dieses mit einem Kork oder einem in Salmiakpulver getauchten Baumwollenballen stark gegen die Oberfläche gerieben. Bei dem Verzinnen ist die Temperatur von wesentlichem Einfluss; ist sie zu hoch, so läuft das Eisen an und das Zinn haftet nicht, ist sie zu niedrig, so wird die Verzinnung ungleich. Das verzinnte Gusseisen ward zuerst namentlich sehr schön in England dargestellt; das Verfahren ist wesentlich folgendes: Das Eisen wird zuerst durch Glühen mit Eisenoxyd oder Zinkoxyd (zuweilen sollen auch Kalk oder Kohle genom-

men werden) weich gemacht; es wird dann abgedreht, gebeizt, ausgeschliffen, und wenn es ganz rein ist, durch Eintauchen in schmelzendes Zinn verzinnt. Nach einem anderen Berichte soll das Eisen, um es weich zu machen, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde zum Rothglühen erhitzt werden, die Fläche soll dann abgedreht werden, und danach mit fast concentrirter Salzsäure unter Zusatz von etwas Kupfervitriol abgebeizt werden, es wird dann abgerieben und wieder gebeizt, und endlich mit einer sauren Lösung von Chlorzink mittelst einer starken Messing-Kratzbürste abgerieben bis alles Eisen mit einer Kupfer- oder Messingschicht überzogen ist, wonach es sich beim Eintauchen in Flüssiges Zinn vollständig verzinnt. Nach Roseleur lässt es sich nach gereinigter Oberfläche auf galvanischem Wege unter Anwendung einer Lösung von pyrophosphorsaurem Zinnoxydul-Natron verzinnen. Statt mit Zinn pflegt man gusseiserne Gegenstände auch mit Kupfer zu überziehen. Einen dünnen Ueberzug von Kupfer erhält das Gusseisen schon beim Eintauchen in eine angesäuerte Lösung von Kupfervitriol; einen stärkeren Ueberzug erhält man durch Anwendung eines galvanischen Stromes zum Verkupfern; hierbei ist es nothwendig eine neutrale oder basische Kupferflüssigkeit anzuwenden, welche für sich durch Eisen nicht zersetzt wird, oder man muss das Eisen mit einer die Elektricität leitenden, aber auf die Kupferlösung ohne Hülfe des galvanischen Stromes nicht wirkenden Ueberzug versehen. In Auteuil bei Paris werden selbst sehr grosse Gusseisen-Gegenstände, Gascandelaber, grosse Wasserbassins mit einer mehrere Linien dicken Kupferschicht auf galvanischem Wege überzogen. (Fe.)

b. Gewinnung des Schmiedeeisens.

Das Schmiedeeisen, Stabeisen oder weiche Eisen, wird entweder direct aus den Erzen, welche dann aber sehr reich und rein sein müssen, dargestellt (Rennarbeit, Catalonische Methode, Chenot's und Renton's Verfahren), oder es dient zu seiner Erzeugung das Roheisen als Rohmaterial. Letzteres Verfahren ist heute das fast ausschliessliche, indem auf directem Wege aus den Erzen nur ein kleiner Bruchtheil allen Eisens dargestellt wird. Obgleich daher heute nur noch von historischer Bedeutung mögen hier einige Worte über die directe Schmiedeeisengewinnung Platz finden. Diese sogenannte Rennarbeit ist das älteste Eisengewinnungsverfahren und wird jetzt nur noch selten angewandt, weil sie, obgleich ein vorzüglich reines und zähes Stabeisen liefernd, ökonomisch sehr unvortheilhaft ist. Die Arbeit wird theils in niedrigen Schachtöfen, theils in Heerden ausgeführt. Die sogenannte Stückofenwirthschaft wird in 10 bis 16 Fuss hohen Schachtöfen, den Stück- oder Wolfsöfen ausgeführt, welche theils rund, theils viereckig, meist mit einem Kohlensack versehen sind. Die mit Holzkohlen zur Schmelzung kommenden leichtflüssigen Erze liefern ein stahlartiges Eisen, welches sich auf dem Boden zu einem Stück (Wolf, Mass, Guss, Luppe) ansetzt. Sobald eine hinreichende Menge davon angesammelt ist, wird nach dem Niedergehen der Gichten und nach Entfernung der durch Wasser abgekühlten Schlacken der Stich aufgebrochen, der Wolf mit Brechstangen herausgeholt und unter den Hammer gebracht, wobei er sich durch wiederholtes Ausschweissen in Stabeisen verwandelt. Dieselbe Arbeit wird auch in sogenannten Blau-

öfen, nur 3 bis 7 Fuss hohen Schachtöfen ausgeführt; bei den niedrigen hebt man den Wolf mit Zangen an der Gicht aus, bei den höheren bricht man zu seiner Gewinnung die Brust auf. Von der Rennarbeit in Heerden, der sogenannten Luppenfrischerei, werden noch mehrere Methoden ausgeführt. Die deutsche unterscheidet sich von der Arbeit in Blauöfen nur dadurch, dass sie in einem aus eisernen Platten zusammengesetzten Heerde oder in einem gemauerten kesselförmigen Raume vorgenommen wird; sie war noch bis Ende des vorigen Jahrhunderts in Oberschlesien und ist noch heute in Galizien üblich. Bei der französischen Methode wird das Erz zuvor entweder in demselben oder einem anderen Heerde stark geröstet und reducirt, dann aber erst umgeschmolzen. Diese Methode ist noch in den Pyrenäen sehr verbreitet, namentlich in Catalonien, Biscaya und Navarra. Die italienische Luppenfrischerei endlich unterscheidet sich von der vorigen nur dadurch, dass die Reduction und Schmelzung der Erze nicht gleich auf einander folgen, sondern mehr Zeit und Kohlen verloren gehen. Schliesslich ist noch der Renton'schen, in Amerika ausgeführten, Methode zu erwähnen, welche darin besteht, reine mit Holzkohlenpulver beschickte Erze in aufrechtstehenden eisernen oder thönernen durch die abziehende Flamme eines Puddelofens erhitzten Retorten zu reduciren und dann diese reducirten Erzstückchen in eben diesem Puddelofen zu Luppen zusammenzuschweissen. Ein ähnliches Verfahren wird zu Cumillas im nördlichen Spanien ausgeführt, doch bedient man sich daselbst statt des Puddelofens eines gewöhnlichen mit Holzkohlen betriebenen Heerdes zum Einschmelzen der reducirten Erzstücke. Von der Eisenreduction nach Chenot's Methode wird im Verfolg die Rede sein.

Den Process, mittelst dessen aus Roheisen Schmiedeeisen erzeugt wird, und der im Wesentlichen in einer oxydirenden Schmelzung besteht, nennt man Frischprocess und zwar unterscheidet man je nach der Art der Ausführung das Heerdfrischen mit Holzkohlen und das Flammfrischen oder Puddeln in Flammöfen[1]).

1) Das Heerdfrischen geschieht in sehr einfachen Schmelzapparaten, sogenannten Heerden. In beistehenden Abbildungen ist ein Doppelfrischheerd dargestellt und zwar ist Fig. 70 die Ansicht, Fig. 71 der Grundriss und Fig. 72 ein Querschnitt durch einen Heerd. Die Heerde bestehen aus einem parallelepipedischen Mauerwerke von gewöhnlich 6 Fuss Länge und 4 Fuss Breite und 1 bis 2 Fuss Höhe; in demselben ist eine kleinere Abtheilung *a* von dicken Eisenplatten (Zacken genannt) eingefasst, welche den eigentlichen Frischraum bildet; die vordere Platte *c* heisst Schlackenzacken, sie steht senkrecht und ist mit einer Oeffnung zum Ablassen der Schlacke versehen; ihr gegenüber steht der Hinterzacken ebenfalls senkrecht; an der Formseite befindet sich der Formzacken mit einer Neigung in den Heerd, während der letzte, der Gichtzacken *b*, eine solche aus demselben heraus hat. Der Boden des Heerdes wird durch eine Bodenplatte *k*, welche gewöhnlich hohl und mit einer Wasserkühlung versehen ist, geschlossen. Eine sechste Platte, die Vorheerdplatte, liegt vor dem

---

[1]) Literatur: Karsten, Eisenhüttenkunde. — Valerius, Handbuch der Stabeisenfabrication. Freiberg 1845. — Scheerer, Lehrbuch der Metallurgie, Bd. II — Kerl, Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde Bd. III.

Schlackenzacken *c* horizontal und dient den Brechstangen, mit welchen während der Arbeit fleissig gerührt werden muss, zur Unterstützung. Ueber dem Formzacken ist eine Form *e* angebracht, durch welche mittelst der Düse *d* Gebläsewind, der durch den Hahn *m* regulirbar ist, in den Heerd eingeblasen wird. Das vordere Ende der Form, der Rüssel,

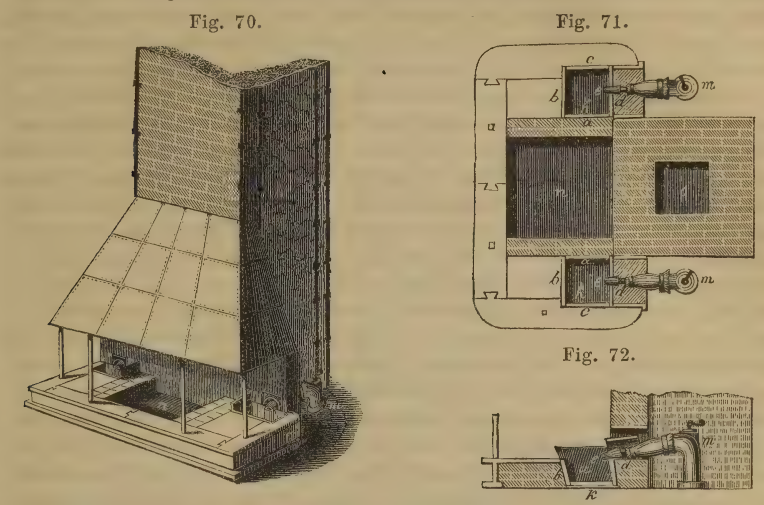


Fig. 70. Fig. 71. Fig. 72.

ragt einige Zoll in den Heerd hinein, während die Düse ebensoviel zurück liegt. Der Form kann man eine beliebige Neigung geben, welche man das Stechen nennt. Zwischen den beiden Heerden liegt der Kohlenraum *n*, zur Aufnahme vorräthiger Kohlen. Das Ganze wird von einem Schlot oder Rauchfange bedeckt, der in eine Esse *o* mündet.

Da das Heerdfrischen mit Holzhohlen den Zweck hat, aus dem Roheisen Schmiedeeisen darzustellen, so kann demselben nur dann entsprochen werden, wenn ihm ein geeignetes Material, d. i. ein von schädlichen Beimengungen möglichst freies Roheisen dargeboten wird. Graphit und Silicium finden sich nämlich in jedem grauen, Mangan in meistens sehr reinen, und Phosphor und Schwefel in unreinen Eisensorten. Da alle diese Körper die Festigkeit des Eisens beeinträchtigen, so ist es Aufgabe, dieselben bei der Schmiedeeisenerzeugung zu entfernen. Während für die Stahlbereitung nur wenige Eisensorten brauchbar sind, soll Schmiedeeisen aus allen Roheisenarten dargestellt werden können, und es ist einleuchtend, dass den Anforderungen desto leichter genügt werden wird, je *reiner*, desto schwieriger je *unreiner* das zu verarbeitende Roheisen ist. Aus diesem Grunde kann man in erstem Falle die Oxydation des Kohlenstoffes durch den Gebläsewind und die Schlacken schneller vornehmen, als im zweiten. Die verschiedenen Frischmethoden theilt man nach der schnelleren oder langsameren Entkohlung in drei Gruppen, die *Einmalschmelzerei*, die *Zweimalschmelzerei* und die *Mehrmalschmelzerei* oder *deutsche Frischschmiede*.

Die *Einmalschmelzerei* verfrischt nur gaarschmelzendes sehr reines meist manganhaltiges Holzkohlenroheisen, welches entweder weiss erblasen oder durch einen Vorbereitungsprocess weiss gemacht ist. Zu dieser Arbeit gehören a. ohne Vorbereitung des Roheisens:

1. die Siegen'sche Einmalschmelzerei im Herzogthum Siegen; 2. die Steyer'sche Einmalschmelzerei in Steyermark, Kärnthen; 3. die Osmundschmiede in der Grafschaft Mark und in Schweden; 4. die Löschfeuerschmiede im Hennebergischen. b. Mit Vorbereitung des Roheisens: 5. die Bratschmiede in Steyermark, Kärnthen; 6. die Zerrennschmiede (*mazéage*) in Steyermark, Kärnthen, Krain, Frankreich; 7. die Kartitschschmiede in Schwaben, Bayern; 8. die Sinterschmiede in Salzburg, Kärnthen.

Die Zweimalschmelzerei kann ein weniger gaarfrischendes und nicht manganhaltiges Eisen, welches mit geringem Schwefel- und Phosphorgehalte weiss oder halbirt bei Holzkohlen erblasen wurde, verarbeiten. Zu ihr gehört: 1. die Wallonschmiede in Nassau, Eifel, Schweden (Dannemora); 2. die Lancashireschmiede in England, Deutschland, Schweden; 3. die Brechschmiede in Böhmen, Mähren, Ungarn; 4. die Müglaschmiede (*forge bergamasque*) in Kärnthen, Oberitalien, Frankreich.

Die Mehrmalschmelzerei oder deutsche Frischschmiede versteht es, durch angemessene Veränderung des Feuerbaues und der Windführung alle Arten von grau, halbirt und weiss erblasenen Holzkohlen- und Cokesroheisen zu verfrischen, wobei sie natürlich nach der Qualität des Roheisens verschiedene Resultate erzielt. Weil die deutsche Frischschmiede meist unreines Roheisen zu verarbeiten hat, so darf sie dasselbe nur langsam gaar werden lassen, und hat es deshalb zwei- auch dreimal aufzubrechen und von Neuem vor dem Winde niederzuschmelzen. In Folge der sehr verschiedenen Roheisenarten und der Gewohnheiten des Frischens haben sich mehrere Abarten der deutschen Schmiede ausgebildet, von denen die folgenden zu nennen sind: Die Anlaufschmiede in Schlesien und dem östlichen Deutschland lässt während des Gaareinschmelzens Kolben anlaufen, d. h. sie lässt die schmelzenden Eisentropfen sich an einen in den Heerd gehaltenen Eisenstab ansetzen; die Klumpschmiede am Harze und in Schweden frischt nur mit einem Rohaufbrechen gaarschmelziges Eisen; die Kleinfrischschmiede in Süddeutschland und Schweden frischt wie die vorige nur viel kleinere Deule; die Comtéschmiede in Burgund und Champagne bricht schon während des Ausschmiedens auf, also schmiedet und frischt zu gleicher Zeit; die Sulu- oder Bergmannsschmiede in Schweden frischt keine ganzen Deule, sondern schmiedet die einzelnen gaar gewordenen Brocken aus; die Halbwallonschmiede (*forge de Berry*) in Frankreich und Schweden schmiedet die Schirbel in besonderen Wärmfeuern aus; die Südwaleserschmiede endlich in der Grafschaft Wales in England schmilzt das sehr graue Roheisen in einem anderen Feuer um und sticht es zum Verfrischen in den Frischheerd ab. Trotz dieser Unterschiede stimmen doch alle diese Abarten mit der deutschen Frischschmiede im Frischverfahren selbst überein und verändern Feuerbau und Windführung (namentlich Tiefe des Heerdes von Sohle bis Formrüssel und Neigung der Form, das Stechen) nach denselben Regeln. 1. Sehr reines graues Roheisen, flacher Bau (7 Zoll), flacher Wind. 2. Unreines graues Roheisen, flacher Bau ($7^3/_4$ bis 8 Zoll) stechender Wind. 3. Sehr reines weisses Roheisen, tiefer Bau ($9^1/_4$ bis 10 Zoll), flacher Wind oder mitteltiefer Bau ($8^1/_4$ bis 9 Zoll), stechender Wind. 4. Unreines weisses Roheisen, tiefer Bau ($9^1/4$ bis 10 Zoll), stechender Wind. Während die

deutsche Schmiede ihren Feuerbau und die Windführung nach Bedürfniss ändert, sind beide bei allen Methoden der Einmal- und Zweimalschmelzerei schon seit Jahrhunderten feststehend, daher dieselben auf das Verfrischen von immer nur einer Roheisensorte beschränkt.

Bei der Frischarbeit der deutschen Schmiede hat man drei wesentliche Perioden zu unterscheiden, nämlich: das Gänzeschmelzen, das Roheisenschmelzen, das nach Bedürfniss wiederholt wird und das Gaareinschmelzen; bei der Zweimalschmelzerei zwei Perioden, das Gänzeschmelzen und Gaareinschmelzen, indem das Roheinschmelzen mit ersterem zuzammenfällt; endlich bei der Einmalschmelzerei fallen alle drei Operationen in eine Periode zusammen. Bei allen Schmieden wird das Frischen durch die oxydirende Wirkung des Gebläsewindes, vor der Form und der gaarenden Zuschläge (Hammerschlag, Gaarschlacke, Schwahl) im Heerde bewirkt, deren Einfluss auf die Bestandtheile des Roheisens sich leicht übersehen lässt, wenn man die Vorgänge in den einzelnen Perioden der Mehrmalschmelzerei beobachtet.

Bei dem Gänzeschmelzen beabsichtigt der deutsche Frischer das Roheisen noch möglichst flüssig und wenig entkohlt, d. h. roh, in den Heerd einzuschmelzen, damit dem Winde und den gaarenden Zuschlägen Zeit bleibt, auf die Verunreinigungen desselben einzuwirken. Durch den Einfluss des Windes auf die einschmelzenden Eisentropfen wird nämlich das Silicium ziemlich vollständig mit einer grossen Menge von Eisen und Mangan oxydirt, welche sich zu einem Silicat, der Rohschlacke, vereinigen und in den Heerd schmelzen, während sich Schwefel und Phosphor mehr oder weniger gleichfalls oxydiren. War das Roheisen grau, so löst sich der Graphit in dem Verhältnisse auf, wie Silicium, Schwefel und Phosphor ausscheiden, wobei das dünnflüssige Eisen eine dick-flüssige teigige Beschaffenheit annimmt. Damit die Einwirkung des Windes vor der Form nicht zu stark werde, aber noch im Herde fortdauern könne, macht man den Feuerbau flach und giebt der Form bei starkem Winde ein starkes Stechen. Ist das Roheisen weiss und geneigt dickflüssig einzugehen, so geschieht das Einschmelzen in eine tiefe Heerdgrube mit starkem Stechen schnell, um die entkohlende Wirkung des Windes zu beschränken und dem gebildeten Eisen-Manganoxydul-Silicat Zeit zu lassen, die Abscheidung von Schwefel und Phosphor möglichst zu begünstigen, was noch durch Zuschlag von gepulvertem Kalkstein erleichtert wird. Zu Ende dieser Periode sucht man dann das Eisen durch Einrühren von gaarenden Zuschlägen so zu verdicken, dass es sich aufbrechen und von Neuem vor die Form bringen lässt.

Das Roheinschmelzen, welches demnächst folgt, soll den Rest von Schwefel und Phosphor abscheiden, was mit einer starken Oxydation von Eisen und Mangan geschieht, die sich mit der Rohschlacke vereinigen und sie in ein basisches Subsilicat, die Gaarschlacke, verwandeln, das mit dem niedergehenden Eisen verschmelzend sich innig mit ihm mengt und eine theilweise Entkohlung verursacht. Ist das Eisen schon rein, so kann man es langsam, d. h. gaar, ist es noch unrein, so muss man es schnell, d. h. roh, einschmelzen, damit die Entkohlung nicht zu schnell erfolge, weshalb im letzteren Falle ein nochmaliges Rohaufbrechen und Roheinschmelzen erforderlich ist. Bei der Zweimalschmelzerei befindet sich die einzuschmelzende Roheisenganz schon in demselben Zustande der Reinheit und der Verbindung

mit Kohlenstoff, wie das eingeschmolzene Eisen bei der deutschen Schmiede vor dem Rohaufbrechen, und es sind daher die Vorgänge beim Gänzeschmelzen der Zweimalschmelzerei genau dieselben, wie beim Roheinschmelzen der deutschen Schmiede, d. h. Schwefel und Phosphor werden möglichst vollständig, der Kohlenstoff nur unvollständig entfernt, dagegen das teigige Eisen innig mit Gaarschlacke gemengt.

Das Gaareinschmelzen, die dritte Periode der deutschen Frischschmiede, beabsichtigt endlich eine so vollständige Entkohlung herbeizuführen, dass sich das Eisen in Schmiedeeisen umwandelt, weshalb es nach erfolgtem Gaaräufbrechen in grosser Hitze mit scharf anziehendem Gebläse niedergeschmolzen wird. Hierbei geräth es in eine wallende kochende Bewegung, welche durch Einwirkung der Gaarschlacke und des Windes auf den Kohlenstoff, der als Kohlenoxyd entweicht, hervorgerufen wird. Das gute Gaaren macht sich noch dadurch kenntlich, dass der Wind aus der Gasse, welche er sich durch die Kohlen bläst, blendend weisse Sternchen von verbrennendem Eisen hinaustreibt, während dieselben beim Roheisenschmelzen anfangs roth oder blau, zu Ende desselben aber silberweiss waren und von Rohschlacke, später von Gaarschlacke herrührten. Bei der Zweimalschmelzerei ist das Gaareinschmelzen mit dem der deutschen Schmiede identisch, nur sucht man dem Gaaren dadurch zu Hülfe zu kommen, dass man gaare Zuschläge, namentlich Hammerschlag, auf die Brocken und vor die Form streut. Bei der Einmalschmelzerei ist das Gaareinschmelzen mit dem obigen gleichfalls übereinstimmend, nur sucht man die Abscheidung des Mangans durch sehr langsames Einschmelzen mit flachem und schwachem Winde unter reichlicher Zuthat gaarender Zuschläge zu bewirken. Trotzdem ist die Entkohlung nicht so vollständig, als bei den anderen Methoden, weshalb ihr beim Ausschmiedem der noch rohen Schirbel durch saftige Schweisshitzen und reichliche gaarende Zuschläge zu Hülfe gekommen werden muss, was bei der vorzüglichen Beschaffenheit des angewandten Roheisens ohne Nachtheil geschieht. Der Vorgang beim Gaareinschmelzen ist also der, dass ein Theil des Eisen- und Manganoxyduls der eingemengten sehr basischen Gaarschlacke in starker Hitze Kohlenstoff oxydiren, worin sie durch den Gebläsewind unterstützt werden, welcher, wenn das Eisen noch manganhaltig ist, auf dieses Metall sehr heftig einwirkt. Je manganhaltiger das Eisen noch in dieser Periode ist, desto mehr pflegt es geneigt zu sein, Stahl oder Feinkorneisen zu bleiben, weil sich das Mangan sehr begierig mit dem Sauerstoffe des Windes verbindet, daher den Kohlenstoff gewissermaassen vor Oxydation schützt.

Nach dieser Uebersicht über die Theorie des Frischprocesses möge noch kurz geprüft werden, wie weit die heute noch am meisten üblichen Heerdfrischmethoden den Anforderungen derselben entsprechen. Von den Frischmethoden der Einmalschmelzerei sind die Siegensche Einmalschmelzerei, die Osmundschmiede, die Löschfeuerschmiede und die Sinterschmiede fast ganz ausser Gebrauch gekommen, dagegen hat sich die steyersche Einmalschmelzerei mit ihren Abarten, der Bratschmiede, Zerrenn- und Kartitschschmiede noch in vollem Umfange erhalten. Diese letzteren führen die eigentliche Frischarbeit noch gerade so aus, wie die steyersche Einmalschmelzerei, nur bedürfen sie vor derselben noch einer Vorbereitung, welche

in Folgendem besteht. Die Bratschmiede verarbeitet in Blauöfen erblasenes weisses Roheisen, den sogenannten blumigen Floss, oder graues Roheisen, welches in Heerde abgestochen und in Scheiben gerissen wird (Blattelnheben), in denen es langsam erkaltet und durchaus das Ansehen des vorigen erhält. Das weisse Scheibeneisen wird dann auf Heerden 12 bis 15 Stunden lang geglüht (gebraten), wobei es einen Theil seines Kohlenstoffes verliert und dadurch gaarschmelziger wird. Die Zerrennschmiede verarbeitet nur graues Roheisen aus leichtflüssiger Beschickung, schmilzt es in einem besonderen Feuer um und reisst es gerade so in Scheiben, wie die Bratschmiede, um dann das Scheibeneisen (künstlichen blumigen Floss) ebenso zu braten. Die Kartitschschmiede endlich verfrischt halbirtes oder graues Blauofeneisen, das sie in einem besonderen Feuer mit gaarenden Zuschlägen zu einem Klumpen, dem Hasen oder Kartitsch, schmilzt, dann ausbricht, zerschlägt und dem Frischheerde übergiebt. Die Vorbereitungen dieser Schmieden bezwecken demnach dasselbe, was auch ein Feinfeuer (s. unten) wohlfeiler erreicht und sind für diese sehr reinen Eisensorten eigentlich überflüssig. Was das Vorfrischen bei der Zerrenn- und Kartitschschmiede betrifft, so würde es ganz entbehrlich sein, wenn die Blauöfen (jetzt auch Hohöfen) das graue zu frischende Roheisen noch weiss machten, ehe es erkaltet ist, sei es durch Scheibenreissen oder Begiessen der Gänze mit Wasser, so lange sie noch im Masselgraben liegen. Der Bratprocess mit dem erblasenen und künstlich erzeugten blumigen Floss könnte ebenfalls unterbleiben, da er seinen Zweck mit nicht unbedeutendem Zeitaufwande nur mangelhaft erfüllt. Gelänge es nicht, den blumigen Floss durch Glühen in Vorglühheerden mit der Abhitze der Frischfeuer so stark zu entkohlen, dass er durch einmaliges Einschmelzen ein gaares Schmiedeeisen giebt, so hätte man bei ihm auf die Einmalschmelzerei besser zu verzichten und ihn einer zweckmässigen Zweimalschmelzerei zu unterwerfen. Die der Zweimalschmelzerei angehörenden Frischmethoden sind heute zwar noch alle in Gebrauch, doch keinesweges durchgehends zu loben. Die Wallon- und die Lancashireschmiede sind so nahe mit einander verwandt, dass man sie füglich als dieselbe, eine echte Zweimalschmelzerei ansehen kann. Beide verfrischen ein sehr gaarschmelziges weisses bis stark halbirtes Roheisen (in England ein gefeintes gutes Cokesroheisen) und heizen die erhaltenen Kolben oder Schirbel in getrennten Schweissfeuern oder Schweissöfen aus; beide schmelzen sehr langsam ein und beschleunigen die Gaare durch beständiges Durcharbeiten der Schlacken und des Eisens im Heerde, so lange bis der Spiess lichte Spiessvögel, d. i. hellglühende Ueberzüge von Eisen, bringt. Der Unterschied besteht nur in einem wenig abweichenden Feuerbau, indem die Wallonschmiede mit nur 7 Zoll tiefem Herde und flachem Winde, die Lancashireschmiede mit einer Tiefe von $7^1/_2$ bis 9 Zoll und einem Stechen der Form von 5 bis 10^0 arbeitet. Ein weiterer Unterschied ist der, dass erstere leichtere Deule (Luppen) frischt. Abgesehen von dem zweckmässigeren Feuerbau würde die Lancashireschmiede schon deshalb den Vorzug verdienen, weil sie weniger Eisen und Kohlen verbrennt, während die Qualität ihres Eisens dem der Wallonschmiede nicht im mindesten nachsteht. Trotzdem hängen die schwedischen Frischer, welche Stabeisen für die Cementstahlfabrication aus Danne-

moraeisen frischen, mit merkwürdiger Hartnäckigkeit an dieser. Die Lancashireschmiede wendet stets Feuer an, welche geschlossen, mit Vorglühheerd, Warmwindapparat, Bodenkühlung und Formkühlung versehen sind, daher sie auch für das Vorglühen (Braten) und Frischen des blumigen Floss bei ihrer grösseren Leistungsfähigkeit der steyerschen Einmalschmelzerei vorzuziehen ist. Die Brechschmiede in Böhmen, Mähren und Ungarn, auch wohl noch in Norwegen und Schweden (Småland) üblich, schmilzt ein gaarschmelziges Roheisen langsam mit vielen gaarenden Zuschlägen in den Heerd, bricht den halbgaaren Eisenklumpen in kleinere Brocken, sogenannte Juden, nimmt diese aus dem Heerde und gaart sie einzeln vor der Form. Dieses sogenannte Judenfrischen, bei welchem man die gaareinschmelzenden Juden an Stäbe anlaufen lässt und sie gleich nachher ausreckt, giebt zwar sehr reines Eisen, ist aber wegen grossen Kohlen- und Eisenverbrandes und geringer Production unvortheilhaft. Die Mügla- oder Brockenschmiede unterscheidet sich von der vorigen im Wesentlichen nur dadurch, dass sie ein reines Eisen roh einschmilzt, mit vielen gaaren Zuschlägen und durch Umrühren beider mit hölzernen Stangen einen halbgaaren Eisenklumpen erzeugt, der ebenfalls in Brocken zerbrochen und stückweise gegaart wird, wobei man theils an Stäbe Kolben anlaufen lässt, theils Deule frischt. Diese und die vorige Schmiede arbeiten ziemlich unvortheilhaft und würden am besten durch die Lancashireschmiede zu ersetzen sein, die als die einzig rationelle Zweimalschmelzerei bezeichnet werden muss. Von den Methoden der deutschen Frischschmiede oder der Mehrmalschmelzerei sind die Kleinfrischschmiede, die Comtéschmiede und die Sulu- oder Bergmannsschmiede als ökonomisch unvortheilhaft oder schlechtes Eisen liefernd, zu verwerfen. Dem heutigen Standpunkte der Eisentechnik würden nur noch zwei Abarten der deutschen Frischschmiede entsprechen, welche von der Wallon- und Lancashireschmiede den Ausheizprocess in getrennten Feuern annehmen. Für gutartiges Holzkohleneisen, sei es grau, halbirt oder weiss, ist die gewöhnliche deutsche Schmiede die vortheilhafteste, selbst wenn das Roheisen nicht frei von Silicium, Schwefel und Phosphor ist. Der grösseren Production und Kohlenersparniss wegen würde dieser Frischprocess das Ausheizen der Schirbel in getrennten Feuern vornehmen und dann als eine Deutsch-Wallonschmiede zu bezeichnen sein. Für unreines Holzkohlenroheisen und Cokesroheisen reicht aber diese Frischmethode nicht mehr aus, um ein gutes Stabeisen zu erzielen. Mit diesen schwer zu verfrischenden Roheisensorten müsste vielmehr noch eine Reinigung vorgenommen werden, die, wie es bei der Südwaleser Schmiede geschieht, mit dem Frischprocesse combinirt werden kann. Diese noch heute in Südwales angewendete Schmiede zur Erzeugung von Eisen zur Weissblechfabrication bei Holzkohlen, verfrischt in deutschen Heerden ein graues Cokesroheisen, welches zuvor in einem englischen Feinfeuer (s. unten) weiss gemacht und zum Theil gereinigt, in die Frischherde abgestochen wird. Die erhaltenen Luppen werden dann unter Hämmern gezängt, ausgeheizt und zu Blechen verwalzt. Diese Methode, verbunden mit Flammraffiniröfen, welche letzteren das Eisen zuvor reinigen, würde für die unreinen Eisensorten die geeignetste sein. Diese Deutsch-Waleser Schmiede ist der ausgedehntesten Anwendung fähig und würde bei entsprechendem Feuerbau je nach der Reinheit

und dem Kohlengehalt des Eisens alle unreineren Eisensorten verfrischen können.

Nach dieser kurzen Charakteristik der üblichsten Frischmethoden ist noch der mechanischen Behandlung zu erwähnen, welche die auf dem Boden der Frischfeuer angesammelte gaare Stabeisenmasse, die Luppe oder der Deul, erleidet. Ist nämlich der Process beendet, so wird das Gebläse abgestellt, die Kohlen aus dem Heerde entfernt, der Deul ausgebrochen und mit schweren Zangen unter einen Hammer von 3 bis 4 Centner Gewicht gebracht und hier zu einem parallelepipedischen Stück zusammengeschmiedet (gezängt), wobei die dünnflüssige Gaarschlacke, wie das Wasser aus einem Schwamme, ausgepresst wird, worauf dann der Deul in 3 bis 4 Stücke, die Schirbel, zerschlagen wird. Diese werden bei dem nächstfolgenden Frischen auf die Kohlen gelegt und, während ein neues Roheisenquantum eingeschmolzen und verfrischt wird, ausgeheizt und weiter zu Stäben ausgereckt. Zweckmässiger bleibt es jedoch immer, das Ausheizen in besonderen Schweissheerden oder Schweissöfen vorzunehmen. Der Eisenabgang richtet sich beim Frischen nach der Beschaffenheit des Roheisens und der Geschicklichkeit des Frischers. Sehr unreines stark durch Schwefel und Phosphor verunreinigtes Roheisen, welches mehrmals aufgebrochen und roh eingeschmolzen werden muss, erleidet auch einen Abgang, der bis auf 30 sogar 40 Proc. steigen kann. Gewöhnliches gutartiges Roheisen verliert 25 bis 28 Proc., wenn dünne Stangen von Stabeisen dargestellt werden, bei dicken Stäben einige Procent weniger. In neuerer Zeit setzt man die Frischheerde mit einem kleinen Flammofen, dem Vorglühheerde, in Verbindung, in welchem mit der abziehenden Flamme des Frischfeuers theils die Schirbel angewärmt, theils die Roheisengänze vorgewärmt werden. Die Flamme des Frischfeuers wird dabei unmittelbar über die Sohle des Flammofens durch einen Fuchs in die Esse geleitet, wobei eine wesentliche Ersparung an Brennmaterial erzielt wird. Auch die Anwendung erhitzten Gebläsewindes, statt des kalten, hat sich beim Frischprocesse mit Bezug auf die Ersparung von Brennmaterial gut bewährt, ebenso wie bei dem Hohofenprocesse, wovon oben die Rede war.

2. Das Flammfrischen in Flammöfen oder Puddeln (so genannt von dem englischen Wort *to puddle* rühren) ist ein Hüttenprocess der erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts durch Henry Cort in England eingeführt wurde, von wo aus er sich auf dem Continent weiter verbreitet und den Frischprocess in Heerden fast gänzlich verdrängt hat. Mit dieser Methode verarbeitet man sowohl weisses wie graues Roheisen, doch da letzteres, wie oben gesehen, rohschmelziger und oft auch unreiner ist, so geht mit demselben oft noch eine Vorbereitung, das Feinen oder Raffiniren, vor sich. Das Feinen, Weissmachen oder Raffiniren des Roheisens hat den Zweck, dasselbe für den Frischprocess geeigneter zu machen, namentlich das graue in weisses gaarschmelziges Roheisen umzuwandeln, weil letzteres leichter und schneller frischt, dann aber auch, um gleichzeitig möglichst viel von den verunreinigenden Substanzen, wie Mangan, Silicium, Phosphor und Schwefel abzuscheiden. Man sucht den Zweck dadurch zu erreichen, dass man das Roheisen in einer Art Heerd, dem englischen Feinfeuer mit Cokes und Zuführung von viel Wind umschmilzt, wobei die einzelnen Tropfen des niederschmelzenden Eisens

dem Einflusse des Windes ausgesetzt werden, ähnlich wie in den Frischheerden. Bei der nur momentanen Berührung mit dem Winde ist der oxydirende Einfluss desselben nicht gross und das Eisen hält nach dem Abstechen noch fast dieselbe Menge an Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor wie vorher, nur ist der Graphit verschwunden, indem er sich entweder im Eisen auflöste und in den chemischgebundenen Zustand übergegangen ist, oder sich doch in der ganzen Masse des Eisens mechanisch fein vertheilt hat.

Eine weitere Wirkung der Operation ist die Verminderung des früheren Mangan- und Siliciumgehaltes, welche beiden Körper sich in einer sehr eisenreichen aus der Asche des Brennmateriales und dem oxydirten Eisen gebildeten Schlacke vorfinden. Der Zweck des Feinens wird bei weitem besser durch das Raffiniren in Flammöfen, wie z. B. durch die Eck'schen Eisenfeinfeuer mit Steinkohlengasen erreicht. Dieselben sind gewöhnliche Flammöfen, deren Heerd bis zu 40 Centner Roheisen fasst, die eingeschmolzen und längere Zeit einem Windstrome ausgesetzt werden, den man stechend auf die Oberfläche des Metallbades einwirken lässt. Als Erfolg der Operation ergiebt sich, dass das graue vollständig in weisses Roheisen umgewandelt wird, und dieses frei von Graphit ist, dass der Kohlenstoffgehalt noch derselbe wie im grauen Roheisen, das Silicium gänzlich und Phosphor und Schwefel zum grössten Theile verschwunden, also eine wirkliche Reinigung erfolgt ist. Die wenigen hierbei fallenden Schlacken sind gleichfalls eisenreich und enthalten den Phosphor als phosphorsaures Eisenoxyd, während der Schwefel fast vollständig verbrannt ist. Hieraus ergiebt sich folgender Vorgang beim Feinprocesse: Das geschmolzene graue Roheisen verliert, je länger es der oxydirenden Wirkung des Windes ausgesetzt ist, desto vollständiger zuerst sein Silicium mit grösseren Mengen von Mangan und Eisen, darauf mehr oder weniger vollständig Phosphor und Schwefel, während sich der Graphit im Eisen auflöst und weisses Roheisen bildet.

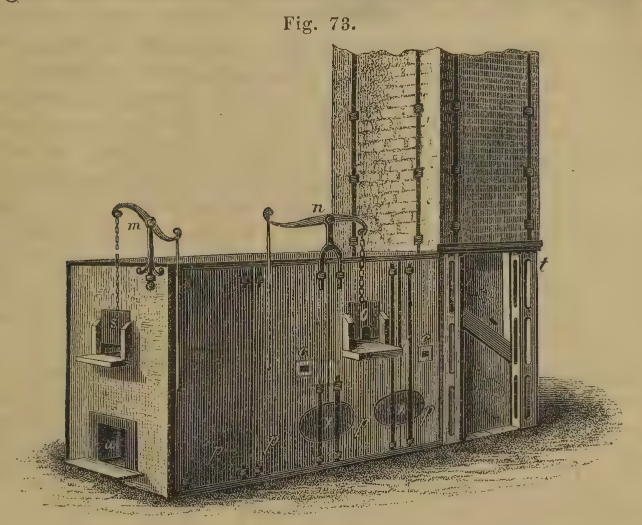
Durch das Flammfrischen oder Puddeln wird das Roheisen in Flammöfen bei mehr oder weniger beschränktem Zutritt der atmosphärischen Luft und mit flammendem Brennmaterial verarbeitet. Die Producte hierbei sind Schmiedeeisen, Feinkorneisen und Stahl, die sich sowohl durch die Grösse ihres Kohlenstoffgehaltes, als auch durch Textur und Härte von einander unterscheiden. Während das Schmiedeeisen sehr weich und dehnbar ist, aber meist eine sehnige faserige Textur besitzt, ist das Feinkorneisen bei weitem härter, zeigt im Bruche eine feinkörnige Textur, nimmt, warm in Wasser abgelöscht, eine geringe Härte an, bricht unter den Hammerschlägen schwieriger und dann fast ohne sich zu biegen mit einem hellklingenden Ton. Wenn für das Schmiedeeisen die sehnige Textur als charakteristisch angeführt ist, so geschah es dem allgemeinen Brauche entsprechend, doch ist derselbe durchaus nicht berechtigt, da weder das Schmiedeeisen ursprünglich, noch auch allein eine sehnige Textur besitzt, welche vielmehr das Product eines starken mechanischen Druckes ist. Wird nämlich das weichste Schmiedeeisen aus der Luppe zu einem dicken Stabe zusammengeschlagen, ohne dabei eine Ausdehnung ausschliesslich nach einer Richtung hin zu erleiden und dann zerbrochen, so zeigt es nicht die mindeste sehnige oder faserige Textur, vielmehr eine sehr grobkörnige. Dann gewärmt und sogleich zu einem

langen Stabe unter Walzen ausgereckt, zeigt dasselbe Eisen eine sehnige Structur, die nur durch die gewaltsame Ausdehnung der Eisentheilchen nach einer bestimmten Richtung hervorgebracht wurde und die auch durch Biegen von kaltem Stahl zu erzielen ist.

Zur Darstellung des Schmiedeeisens im Puddelofen können alle Sorten von Roheisen Verwendung finden, doch hängt die Qualität des ersteren wesentlich von der guten oder schlechten Beschaffenheit des letzteren ab. Man hat zwei verschiedene Puddelmethoden, das sogenannte Trockenpuddeln und das Schlackenpuddeln.

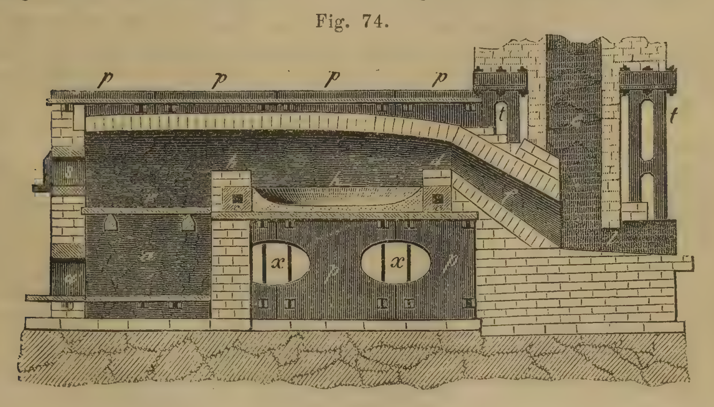
Von den Einrichtungen eines Puddelofens geben die beigefügten Zeichnungen ein Bild. Fig. 73 ist die Ansicht, Fig. 74 ein Durchschnitt und Fig. 75 der Grundriss eines Puddelofens. Seine Construction ist

Fig. 73.



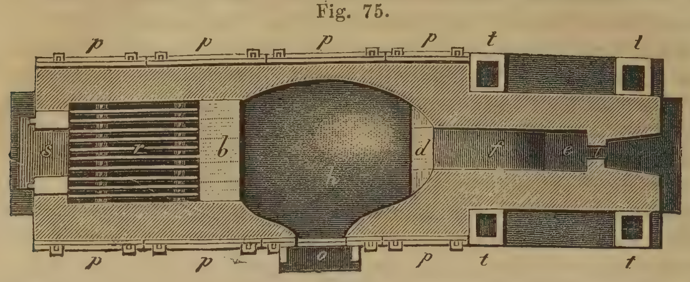
im Wesentlichen dieselbe, wie bei anderen Flammöfen. Das Brennmaterial wird durch das Schürloch *s* auf den Rost *r* geschüttet, der aus einer Anzahl von Roststäben, die auf zwei Rostbalken ruhen, zusammengesetzt ist. Die zum Verbrennen nöthige Luft tritt durch die Oeffnung *a'* und den Aschenfall *a* unter den Rost. Die hierdurch erzeugte Flamme schlägt über die Feuerbrücke *b* in den eigentlichen Arbeitsraum *h*, den

Fig. 74.



Heerdraum, bestreicht den Heerd seiner Länge nach und entweicht über die Fuchsbrücke *d* und den Fuchs *f* in die Esse *e*, welche mit einer

Fig. 75.



Deckelklappe versehen ist, um den Zug reguliren zu können. Der eigentliche Heerd ruht auf starken gusseisernen Heerdplatten, welche unten frei liegen, so dass sie durch die Luft, welche durch die Luftlöcher *x x* unter dieselben gelangen kann, in hinreichender Weise abgekühlt werden. Die Rückwand und die Seitenwände des Heerdes werden von einem hohlen gusseisernen Rahmen *cc*, dem Kühlkasten, gebildet, durch welchen entweder kaltes Wasser oder kalte Luft hindurchströmt, um die nächst anliegenden Ofenwände gegen das Wegschmelzen zu schützen. Der Heerd selbst wird in diesem aus dem Kühlkasten und den Sohlplatten gebildeten Raume dadurch gebildet, dass man Puddelschlacke in denselben hineinwirft, diese zum Schmelzen bringt und mit einer Krücke gleichmässig auf dem Boden und an den Seitenwänden vertheilt, an denen sie erstarrt. In der vorderen Seite der Esse, welche von gusseisernen Trägern *tt* getragen wird, befindet sich das Schlackenloch *l*, durch welches man die überflüssige Schlacke abfliessen lässt. Der ganze Ofen ist von gusseisernen Platten *pp* umgeben, welche durch Anker und Schrauben zusammengehalten werden. Die Schüröffnung *s* und die Arbeitsöffnung *o* sind durch Hängethüren verschliessbar, welche mittelst der Hebel *m* und *n* leicht gehoben und gesenkt werden können.

Das T r o c k e n p u d d e l n auf Sandheerden ist das ältere von H e n r y C o r t erfundene Verfahren, durch welches gaarschmelziges und kohlenstoffarmes Roheisen oder Feineisen zugute gemacht wird; dagegen ist es für graues rohschmelziges Eisen nicht anwendbar. Das Frischverfahren ist kurz das folgende. Ein Satz von 350 bis 400 Pfd. Feineisen oder Weisseisen wird bei starkem Feuer in 15 bis 20 Minuten eingeschmolzen, wobei es nicht dünnflüssig, sondern wie das gaarschmelzige Roheisen beim Heerdfrischen mehr t e i g i g eingegangen ist. Die teigige Masse fängt bald an in schwache Bewegung zu gerathen, die durch das Entweichen von Gasblasen verursacht wird, welche an der Luft mit blauer Flamme brennen und Kohlenoxydgas sind. Alsdann wird die Ofentemperatur verringert und die Eisenmasse so aufgebrochen, dass beständig eine Veränderung in der Lage der Eisentheilchen vor sich geht und diese dem oxydirenden Einflusse des glühenden Flammenstromes möglichst gleichmässig ausgesetzt werden, wobei das Eisen immer steifer wird. Nach 20 bis 25 Minuten ist dieses in dem Grade geschehen, dass es anfängt, sich in Klumpen aufbrechen zu lassen, welche allmälig weissglühend geworden sind und zu schweissen anfangen, während sich auf der Heerdsohle Schlacke ansammelt,

die man durch den Fuchs oder ein Schlackenloch ablaufen lässt. Mit dem Beginn des Steifwerdens verstärkt man das Feuer und frischt etwa 10 Minuten lang die gebildeten Klumpen über dem Heerde im Flammenstrome; alsdann ist die Schweisshitze so gestiegen, dass man zum Luppenmachen schreiten kann, welche Arbeit noch 8 bis 10 Minuten in Anspruch nimmt. Ein Frischen erfordert also 1 bis $1^1/_4$ Stunde Zeit und verurscht 6 bis 8 Proc. Eisenverlust.

Das Schlackenpuddeln oder Kochfrischen kann mit fast allen Eisensorten geschehen, doch zieht man die etwas rohschmelzigen vor, welche dann ohne alle Vorbereitung verarbeitet werden. Man schmilzt ebenfalls einen Satz von 350 bis 400 Pfd. Roheisen zugleich mit einigen Schaufeln voll reicher Gaarschlacke auf einem mit Wasser- oder Luftkühlung versehenen Schlackenheerde ein, wobei der Satz unter starkem Feuern nach 20 bis 25 Minuten teigig geworden und nach etwa 30 Minuten vollkommen dünnflüssig eingegangen ist. Inzwischen ist der Ofen in lebhafte Weissgluth gerathen und man sieht aus dem Metallbade viele Blasen aufsteigen. Alsdann bedeckt man den Rost der Feuerung mit frischen Kohlen, um durch eine starke Gasentwickelung die Temperatur des Ofens zu erniedrigen, und beginnt nun, die Masse mit dem Rührhaken oder der Krücke fleissig durchzurühren. Hierbei ist darauf zu achten, dass das ganze Bad allmälig an die Oberfläche gelangt, und daselbst sowohl mit der Luft als auch mit den Gaarschlacken in Berührung kommt, wobei sich das Blasenwerfen verstärkt. Nach 30 bis 35 Minuten des Rührens wird die Gasentwickelung so stark, dass das Metallbad zu steigen anfängt, d. h. es geräth in eine heftig kochende Bewegung, wobei eine grosse Zahl von blauen Flämmchen aus ihm hervorbrechen. In diesem Zustande mengt sich unter fleissigem Rühren die Schlacke innig mit dem Eisen, welches sie in Tropfengestalt einschliesst. Dann lässt das Aufkochen wieder nach, und ist nach 25 bis 30 Minuten beendet. Das Eisen setzt sich zu Boden und wird trocken. Die einzelnen Eisenkörnchen sind bei der in der letzten Periode des Kochens wieder verstärkten Temperatur weissglühend geworden, beginnen lebhaft aufzuglühen und schweissen aneinander, sobald man sie während des Aufbrechens zusammenschiebt. Etwa 10 Minuten nach beendetem Kochen wird zum Luppenmachen geschritten, indem man die schwammige Eisenmasse zu mehreren Ballen zertheilt und diese über die Heerdsohle wälzt, um noch die letzten Eisentheilchen, wie ein Schneeball den Schnee, aufzunehmen, was nach 10 Minuten geschehen ist. Die sehr porösen und innig mit flüssiger Schlacke gemengten Luppen werden dann gezängt und zu Rohschienen ausgewalzt. Ein Frischen dauert 1 Stunde 40 Minuten bis 2 Stunden, und verursacht je nach der Qualität des Roheisens und der Geschicklichkeit des Puddlers einen Verlust von 8 bis 14 Proc.

Das durch die beiden beschriebenen Methoden erhaltene Product, Rohschiene, Kolben, Platine genannt, ist aber noch nicht Handelswaare, es wird vielmehr noch einer Raffinirung unterworfen; die Rohschienen werden in Stücke zerschnitten, diese in grössere Packete zusammengebunden in einem Schweissofen einer starken Schweisshitze ausgesetzt, und dann unter Hämmern oder Walzen zu den gewünschten Dimensionen verarbeitet. Der Eisenverlust hierbei ist aber so gross wie beim Puddeln, und steigt in dem Maasse als das Eisen zu kleineren Dimensionen verarbeitet werden soll.

Die chemischen Reactionen bei dem Flammfrischen sind bei dem Trockenpuddeln und dem Schlackenpuddeln etwas verschieden, obgleich ihr Endergebniss dasselbe ist. Da zum Trockenpuddeln nur weisses Roheisen verwendet wird, so kommt bei ihm der zu entfernende Kohlenstoff schon in dem chemisch gebundenen Zustande in den Ofen, in welchem er allein durch Oxydation aus dem Roheisen entfernt werden kann. Wurde das Eisen schon weiss erblasen, so ist es meist mehr oder weniger von Schwefel und Phosphor verunreinigt; wurde es aber erst durch Raffiniren in einem Feinfeuer weiss gemacht, so ist es zwar ziemlich frei von Mangan, Silicium und Phosphor, doch enthält es fast immer Schwefel. Schon beim Einschmelzen findet eine theilweise Entkohlung statt, die sich durch die Blasen und die blauen Flämmchen zu erkennen giebt und in den folgenden Perioden des Aufbrechens vervollständigt. Die Entkohlung geht im Allgemeinen so rasch und unter für Abscheidung des Schwefels und Phosphors so ungünstigen Umständen vor sich, dass stets eine beträchtliche Menge derselben im Eisen verbleibt und es fehlerhaft macht. Der Schwefelgehalt, der bei dem Feinen in englischen Feinfeuern aus den Cokes herrührt, würde fast ganz vermieden werden können, wenn diese Operation im Gasflammofen (Eck'sches Feinfeuer) vorgenommen würde. In diesem Falle würde man auch ein brauchbares Eisen erzeugen können, während die Abscheidung von Schwefel und Phosphor beim Puddelprocesse selbst durch den teigigen Zustand des Eisens und die geringe Menge von Schlacke ausserordentlich erschwert wird, daher das durch Trockenpuddeln gefrischte Eisen fast immer rothbrüchig ist.

Beim Schlackenpuddeln hingegen wird graphithaltiges graues Roheisen, welches immer Silicium, meist auch etwas Mangan, Phosphor oder Schwefel enthält, dünnflüssig eingeschmolzen und längere Zeit der oxydirenden Einwirkung der Luft und der gaarenden Zuschläge ausgesetzt, wobei nothwendig ähnliche Reactionen eintreten müssen, wie beim Feinen im Flammofen, d. h. Mangan, dann Silicium, Schwefel und Phosphor gehen in die Schlacke, der Graphit wird vollständig aufgelöst und in den chemisch gebundenen Zustand übergeführt, wobei das procentische Verhältniss des letzteren zum Eisen etwas grösser wird, als es im nicht geschmolzenen Zustande war. Dass das graue Roheisen im Puddelofen wirklich gefeint wird, ehe es seine Kohle verliert, beweisen die Analysen von Calvert und Johnson. Dieselben untersuchten ein graues Roheisen aus Staffordshire (1), dasselbe, nachdem es in 40 Minuten völlig eingeschmolzen war (2), und noch 20 Minuten länger der oxydirenden Feuerluft ausgesetzt war (3), und fanden nachstehende Gehalte:

	1	2	3
Kohlenstoff . .	2,27	2,72	2,90
Silicium	2,72	0,91	0,19

Danach findet also eine constante Abscheidung des Silicium und eine beständige Zunahme des Kohlenstoffes statt, und zwar um 0,63 Proc. Bei diesem Frischprocesse löst sich der Graphit in demselben Verhältnisse auf, wie sich Silicium, Schwefel und Phosphor ausscheiden, weil diese elektronegativen Bestandtheile des Roheisens den Kohlenstoff vertreten, den sie sogar bei Abschluss der Luft in dem

Zustande des Graphits auszuscheiden vermögen (s. Eisen, kohlenstoffhaltendes, S. 995). Umgekehrt ist das Verhalten in der Schmelzhitze bei Luftzutritt, durch welchen die Oxydation der betreffenden Substanzen bewirkt und die Auflösung des Graphits im Eisen befördert wird, der als solcher im Puddelofen nicht verbrennlich ist. Dieses ist die Ursache, weshalb graues graphitreiches Roheisen so lange Zeit braucht, bis es zu gaaren anfängt, weil erst sämmtlicher Graphit in den chemisch gebundenen Zustand übergeführt werden muss.

Calvert und Johnson nehmen zur Erklärung dieses Verhaltens an, dass der Kohlenstoff im Puddelofen im Ueberschuss und in sehr vertheiltem Zustande vorhanden sei und sich, bei seiner grossen Verwandtschaft zum Eisen, unter Einfluss der starken Hitze mit diesem verbinde. Wenn dieses während der ersten Periode des Puddelns wirklich der Fall wäre, so würde dieser freie Kohlenstoff (nicht der Graphit), der doch eine viel grössere Verwandtschaft zum Sauertoff der Luft als zum Eisen hat, die Oxydation des Silicium etc. gänzlich verhindern, da von einer Kohlenstoffabsorption des Eisens nur in einer völlig sauerstoffreinen Atmosphäre die Rede sein kann.

Becker erklärt dagegen das Verschwinden des Graphits durch Oxydation (Verbrennung), und die Kohlenstoffvermehrung durch Abscheidung von Kohle aus dem über das Eisen streichenden Kohlenoxydgase, wobei er sich auf die Stammer'schen Untersuchungen bezieht, aber vergisst, dass er es im Puddelofen immer mit einem Oxydationsprocesse zu thun hat, von dem die Stammer'schen Reductionsversuche das gerade Gegentheil sind. Die Ursache der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes im Eisen beruht einfach darauf, dass im Anfange des Puddelns sich vor der Kohle vorzugsweise Eisen, Silicium, Mangan u. s. w. oxydiren, der relative Gehalt an Kohlenstoff muss also nothwendig zunehmen. Später wird dann Eisen aus der Gaarschlacke reducirt, und dadurch der Kohlenstoffgehalt verringert.

Wie stark die Oxydation im Puddelofen sein kann, geht aus einer Beobachtung von List hervor, welcher eine Post von 400 Pfd. eingesetzt hatte, diese aber nach drei Stunden wieder abstechen musste, weil das Eisen durchaus nicht gaaren wollte, wobei er einen Gewichtsverlust von 160 Pfd. oder $53^1/_3$ Pfd. pro Stunde durch Verbrennung erlitten hatte. Die Bedeutung dieser Reactionen, welche beim Schlackenpuddeln vorgehen, ist leicht an einem Beispiele nachzuweisen. Der Satz Roheisen, welchen Calvert und Johnson untersuchten, wog 224 Pfd. und enthielt 2,27 Proc. oder 4,72 Pfd. Kohlenstoff und 94,059 Proc. oder 211,63 Pfd. Eisen; nimmt man einen Arbeitsverlust von 15 Proc. an, so wurden 189,89 Pfd. Luppeneisen mit 0,296 Proc. oder 0,56 Pfd. Kohlenstoff ausgebracht, mithin 4,12 Pfd. Kohlenstoff und 22,94 Pfd. Eisen verbrannt. Nimmt man ferner an, dass dieser Kohlenstoff auf Kosten des Eisenoxyduls in den Gaarschlacken verbrannt sei, so hat er, da 1 Pfd. desselben 4,66 Pfd. Eisen reducirt, wieder 19,20 Pfd. Eisen den Schlacken entzogen, mithin würde der Abbrand an Eisen vor dem Eintreten der Kochperiode schon nahe an $22,94 + 19,20 = 42,14$ Pfd. oder fast $^1/_5$ des gesammten Eisengehaltes des Einsatzes betragen haben, wenn nicht noch ein Theil des reducirten Eisens aus den gleich zu Anfang zugeschlagenen Gaarschlacken herrührte.

Für das Ende der Feinperiode und den Anfang der Entkohlungsperiode ist demnach das grösste procentische Verhältniss von Kohlenstoff zum Eisen charakteristisch. Die letztere macht sich durch den Beginn des lebhaften Aufkochens bemerklich und dauert ohne Unterbrechung fort, bis das Eisen zu Rohschienen ausgewalzt ist. Nach den Untersuchungen obiger Analytiker enthielt die Probe beim Beginn des Aufkochens, 65 Minuten nach erfolgtem Einsatze (4), ferner 80 Minuten nach demselben während des stärksten Kochens (5), dann nach 95 Minuten gegen Ende desselben (6), endlich nach 100 Minuten nach beendigtem Kochen, als das Trocken- und Sandigwerden eintrat (7), folgenden Gehalt an:

	4	5	6	7
Kohlenstoff . .	2,44	2,30	1,64	1,20
Silicium	0,19	0,18	0,18	0,16.

Aus diesen Resultaten folgt, dass die Entkohlung sehr rasch und bis gegen Ende des Aufkochens an Intensität zunimmt und das bis dahin spröde Roheisen hämmerbar zu werden anfängt, sobald sein Kohlengehalt unter 2 Proc. gesunken ist. Nach beendetem Aufkochen und nachdem das Eisen trocken geworden, befindet es sich in dem Zustande des Stahles, daher die Kochperiode recht eigentlich die Periode der Stahlbildung ist. Die Stahltheilchen, welche sich durch das oben erwähnte Aufglühen anzeigen, beginnen jetzt bei verstärkter Ofentemperatur schweissbar zu werden, während ihre Entkohlung beständig fortschreitet, wie die Untersuchung der nachfolgenden Proben nachweist. Sie enthielten nach 105 Minuten beim Beginn des Luppenmachens (8), ferner nach 110 Minuten vor dem Ausziehen der Luppen aus dem Ofen (9), endlich nach dem Zängen und Auswalzen (10), die folgenden Mengen von

	8	9	10
Kohlenstoff . .	0,96	0,77	0,29
Silicium	0,16	0,16	0.12.

In den wenigen Minuten nach erfolgter Stahlbildung hat sich das Eisen während des Luppenmachens, Zängens und Walzens vollständig in Schmiedeeisen umgewandelt und der zweite Theil der Entkohlungsperiode, vom Ende des Kochens an, ist die eigentliche Periode der Schmiedeeisenbildung, welche so lange fortdauert, als noch flüssige Schlacken mit dem Eisen in inniger Berührung sind, d. h. bis die Rohschiene hergestellt ist. Während der Entkohlungsperiode nimmt das Silicium nur wenig ab, ja es bleibt nach den Analysen in den ersten Stadien der Schmiedeeisenbildung fast constant, und scheint sich erst dann wieder abzuscheiden, wenn es unter dem Hammer der Luft ausgesetzt ist.

Schwefel, Phosphor und Mangan werden schon in der Feinperiode zum grössten Theile entfernt; sie oxydiren sich dann während der Entkohlungsperiode gleichfalls, aber in geringerem Verhältniss als in der ersteren. Doch ist die Oxydation der Bestandtheile des Eisens mit seiner Umwandlung in Rohschienen noch nicht beendet, vielmehr nimmt sie noch während des weiteren Verarbeitens im Schweissofen ihren Fortgang, wie aus den nachfolgenden Analysen hervorgeht. 1) Cokesroheisen aus Staffordshire, nach Calvert und Johnson. 2) Dunkelgraues Holzkohlenroheisen von Ruszkitza in Ungarn, nach

Andree. 3) Ebensolches von Stefansberg, derselbe. 4) Grauhalbirtes Holzkohlenroheisen von Lunkany, derselbe.

		Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.	Mangan.
1	Roheisen	2,27	2,72	0,31	0,64	—
	Rohschiene . . .	0,26	0,12	0,13	0,13	—
	Walzeisen . . .	0,11	0,08	0,09	0,11	—
2	Roheisen	3,17	2,57	0,06	—	5,09
	Rohschiene . . .	0,40	0,25	0,02	—	0,84
	Walzeisen . . .	0,40	0,22	0,01	—	0,85
3	Roheisen	3,62	1,14	0,10	—	3,04
	Rohschiene . . .	0,51	0,01	0,02	—	—
	Walzeisen . . .	0,51	0	0,02	—	Spur
4	Roheisen	3,12	0,48	0,02	—	11,11
	Rohschiene . . .	0,33	0,08	0	—	2,24
	Walzeisen . . .	0,34	Spr.	0	—	1,91

Aus der Abnahme der dem Eisen schädlichen Bestandtheile durch wiederholtes Erhitzen bis zur Schweissgluth erklärt sich auch die vorzügliche Qualität des aus *altem* Eisen, namentlich Nägeln, Hufeisen etc. durch Zusammenschweisen erhaltenen Stabeisens, des sogenannten Ramasseisens.

Während durch den Frischprocess alle Bestandtheile des Roheisens durch Oxydation mehr oder weniger aus ihm entfernt werden, ist das mit einem zuweilen in ihm vorkommenden Metalle, welches elektropositiver als das Eisen ist, dem *Kupfer*, nicht der Fall. Dieses concentrirt sich vielmehr in dem Maasse, als die übrigen Bestandtheile entfernt werden, wie aus den Analysen von *List* hervorgeht. Nach ihm enthielt ein halbirtes Siegener Holzkohleneisen 0,35, nach dem Einschmelzen 0,38, und nach dreistündigem Verweilen, wo es im Ofen nicht gaar werden wollte, 0,57 Proc. Kupfer.

Der Einsatz von 400 Pfd. gab bei dem Abstiche 240 Pfd., dessen Kupfergehalt nach der Rechnung 0,58, und übereinstimmend nach der Analyse 0,57 Proc. betrug. Das Kupfer wird durch Oxydation nicht aus dem Eisen entfernt, weil es elektropositiver ist, also geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt als dieses, worauf auch das Gaarmachen des eisenhaltigen Schwarzkupfers durch oxydirendes Schmelzen beruht.

Für das *Puddeln des Feinkorneisens* ist man in der Wahl des Roheisens ungleich beschränkter als bei dem Puddeln des Schmiedeeisens, indem sich die kohlenstoffarmen gaarschmelzigen Eisensorten hierfür durchaus nicht eignen. Das beste Material ist ein weisses oder graues völlig gaar erblasenes Holzkohlenroheisen, welches aus leichtflüssiger Beschickung erblasen wurde; auch ist ein graues reines Cokesroheisen ein ganz passendes Material, nur darf es nicht schwarzgrau sein, weil es dann zu viel Silicium und zu wenig Kohlenstoff enthält. Die Arbeit selbst wird kurz, wie folgt,

ausgeführt. Ein Satz von 320 bis 350 Pfund rohschmelzigen meist grauen Roheisens wird mit einigen Schaufeln voll Puddelschlacken (vergl. Eisenschlacken), welche gegen die Fuchs- und Feuerbrücke geworfen wurden, auf einem Heerde, der 2 bis 3 Zoll tiefer liegt, als in gewöhnlichen Puddelöfen, möglichst heiss und rasch eingeschmolzen, so dass er ziemlich roh in den Heerd gelangt. Das dünnflüssige Metallbad wird von nun an fortwährend mit Krücken durchgerührt, um es vielfach mit den Schlacken in Berührung zu bringen. Gleichzeitig hält man den Rost gut bedeckt und vermindert den Zug der Esse, um eine allmälige Abkühlung zu bewirken. Bald zeigen sich dieselben Erscheinungen wie beim Schlackenpuddeln des Schmiedeeisens, es steigen mehr und mehr Blasen aus dem Metallbade auf, endlich fängt es an zu kochen, steigt stark in die Höhe und wird immer teigiger, so dass der Frischer schon Mühe hat, mit der Krücke durchzurühren. Sobald dann das Metallbad wieder etwas zusammensinkt, verstärkt man das Feuer, und nach wenigen Minuten wird die schon ziemlich steif gewordene Masse etwas dünnflüssiger, verdickt sich aber bald wieder und setzt sich, wobei die schwereren Eisenkörner sich auf den Boden senken, während die flüssige Schlacke zwischen und über ihnen steht. Bisher war der Verlauf fast genau derselbe wie beim Frischen auf sehniges Eisen, nur suchte man das Roheisen durch möglichst hohe Hitze recht dünnflüssig einzuschmelzen, daher es auch länger dauert, bis der Satz gekocht und sich wieder gesetzt hat, welcher Zeitunterschied etwa 15 bis 20 Minuten beträgt. Alsdann beginnt der Frischer aufzubrechen, was aber schnell geschehen muss, indem er namentlich die unteren rohen Theile des zusammenschweissenden Eisens in kleinen Partien in den Flammenstrom hält, um sie völlig zu gaaren. Nach wenigen Minuten wird dann der Essenschieber zur Hälfte geschlossen und der Rost mit frischen Kohlen bedeckt, um möglichst viel Gase zu entwickeln, welche den Luftzutritt verhindern. Zugleich schreitet man zum Luppenmachen und bringt die erste Luppe nicht eher heraus, als bis sie alle fertig sind. Das Zängen geschieht mit grösserer Sorgfalt und auch das Walzen mit mehr geöffneten Kalibern. Der weitere Verlauf der Arbeit unterscheidet sich also vom Eisenpuddeln dadurch, dass man statt zwei- bis dreimal nur einmal aufbricht und statt bei lebhaftem, bei gedämpftem Feuer, welches viele reducirende Gase entwickelt, zum Luppenmachen schreitet. Die chemischen Vorgänge beim Feinkorneisenpuddeln sind daher im Wesentlichen dieselben, wie beim Schlackenpuddeln. Die Feinperiode dauert etwas länger, weil das Eisen heisser eingeschmolzen ist, erreicht aber auch ihren Zweck vollständiger. Die Periode der Stahlbildung hat genau denselben Verlauf, wie oben auseinandergesetzt wurde, nur wird die Periode der Schmiedeeisenbildung, also die Vollendung des Entkohlungsprocesses, wesentlich beschränkt, indem man im oxydirenden Flammenstrome nur einmal schnell aufbricht, dann aber eine reducirende Flamme herstellt und diese während des Luppenmachens beibehält. Die Folge davon ist, dass das Feinkorneisen kohlenstoffreicher und härter bleibt, als das gewöhnliche Schmiedeeisen, welches in der Gaare nicht unterbrochen wurde.

In welcher Weise sich die einzelnen Frischprocesse im Flammofen von einander unterscheiden, sieht man leicht, wenn man die Zeiten vergleicht, welche die verschiedenen Perioden in Anspruch nehmen und zwar beim Puddeln von

	Schmiedeeisen. Min.	Feinkorneisen. Min.	Stahl. Min.
Einschmelzen	30 bis 40	40 bis 45	40 bis 45
Feinen.	30 „ 35	45 „ 55	45 „ 50
Stahlbilden	15 „ 20	20 „ 25	20 „ 25
Eisenbilden	10	3 „ 5	—
Luppenmachen	10	10	10
	115 bis 125	118 bis 130	115 bis 130

Die Zeitdauer der einzelnen Frischprocesse ist demnach fast gleich; von Feinkorneisen und Stahl werden in einer Arbeitsschicht viel weniger Chargen gemacht als von Schmiedeeisen, weil bei ersteren der Heerd öfter zu repariren ist. Das Schmiedeeisen, welches in Stäben dargestellt ist, wird zum Theile verfeinert, d. h. zur Darstellung von Blech, Draht, Eisenbahnschienen, Radreifen etc. verwendet. Hier möge noch der Drahtfabrikation kurz Erwähnung geschehen. Zu derselben eignet sich nur ein zähes zugleich festes und hartes Eisen, welches man aus vierkantigen Stäben zuerst zu runden Stäben und endlich zu grobem Drahte auswalzt. Dieses letztere geschieht in der Neuzeit sehr vollkommen auf den sogenannten Schnellwalzwerken. Der so erhaltene Walzdraht wird dann durch eine Gussstahlplatte (das Zieheisen), welche mit Löchern von verschiedener Grösse versehen ist, hindurchgezogen und dadurch gleichzeitig ausgereckt und dünner gemacht. Hierbei wendet man jetzt nur noch die sogenannten Leierwerke an, Trommeln, welche sich um ihre aufrechtstehende Axe drehen, an deren Peripherie das erste Drahtende befestigt ist und auf welche sich der durchgezogene Draht aufwickelt. Das Ziehen wird so oft durch immer kleinere Löcher wiederholt, bis der Draht die gewünschte Stärke erlangt hat. Da derselbe aber durch das Ziehen hart und spröde wird, muss er während der Operation mehrmals ausgeglüht werden, was in verschliessbaren feuerfesten oder eisernen Gefässen geschieht. Da hierbei aber nicht zu vermeiden ist, dass sich die Oberfläche mit einer dünnen Oxydoxydulschicht überzieht, welche sehr hart ist und bei fernerem Ziehen die Zieheisen verderben würde, so muss dieselbe zuvor durch das Abreiben auf den sogenannten Polterbänken, bei denen der Draht gegen eine Unterlage unter beständigem Zurinnen von Wasser geschlagen wird, oder in rotirenden Fässern, entfernt werden. Durch das Ziehen wird der Draht verdichtet und sein specif. Gewicht erhöht; sonst erleidet er weiter keine besonderen chemischen Veränderungen.

c. Gewinnung des Stahles[1]).

Von den verschiedenen Stahlsorten unterscheidet man je nach der Art ihrer Gewinnung: Glühstahl, Rohstahl, Puddelstahl, Cement- oder Brennstahl, Gussstahl. Das Glühfrischen wendete Tunner zur Darstellung eines wohlfeilen Stahles und Schmiedeeisens aus reinem Holzkohlenroheisen an und es besteht im Wesentlichen darin, dass wie beim Blattelnbraten in Steyermark flache Roheisengänze in der Glühhitze einem regulirbaren Luftstrome ausgesetzt werden. Schon Karsten hatte

---

[1]) Literatur. Damemme, Handb. d. Fabrication u. Erzeugung v. Stahl. Quedlinburg, 1858. — Tunner, Stabeisen- und Stahlfabrication, Gratz 1846. — Valerius, Stabeisenfabrication, S. 531. — Kerl, metallurg. Hüttenkunde, Bd. III, S. 268 ff.

die Möglichkeit des Glühfrischens ausgesprochen, und Tunner führte 1856 zu Eibiswald in einem Cementirofen die ersten grossen Versuche aus, wobei, um den Luftzutritt gleichmässig herzustellen, die in die Glühkästen gepackten 7 bis 9 Linien starken Gussstäbe zwischen Quarzsand eingelegt wurden. Die Brände dauerten 15 bis 35 Tage, lieferten aber kein ganz gleichmässiges Product, daher die Stäbe sortirt werden mussten. Der so hergestellte Gussstahl und das etwas weichere Glüheisen liess sich gut ausrecken, packetiren und schweissen, und lieferte bei ausgezeichneter Feinheit des Kornes ganz homogene und schlackenfreie Stäbe, die sich gut verarbeiten liessen. Wenn auch das Glühfrischen, selbstverständlich nur für die reinsten Roheisensorten anwendbar, nur eine beschränkte Anwendnng finden kann, so bietet es doch für die Theorie des Frischprocesses ein ausserordentliches Interesse, wenn man die Veränderungen betrachtet, welche das Roheisen erlitten hat. Nachstehende Analysen, 1. und 4. nach Gottlieb, die übrigen nach R. Richter, geben die Zusammensetzung des verwendeten Roheisens (1 bis 3) und des erhaltenen Gussstahls (4 bis 6).

	Eisen	Mangan	Silicium	Schwefel	Kohlenstoff
1.	95,65 (Eisen + Mangan)	—	1,01	—	3,34
2.	95,68	0,61	0,13	0,009	3,57
3.	95,88	0,58	0,11	0,008	3,42
4.	98,44	0,45	0,256	—	0,855
5.	98,62	0,18	0,002	0,001	1,176
6.	98,57	0,21	0,008	0,001	1,201

Demnach ist nicht nur über $^2/_3$ des Kohlenstoffes, sondern auch der grösste Theil von Schwefel, Silicium und Mangan verschwunden; der Kohlenstoff und Schwefel haben sich als Kohlenoxyd und schweflige Säure verflüchtigt, während sich Silicium und Mangan zu Kieselsäure und Manganoxydul oxydirten und mit einander zu einem leichtflüssigen Silicate verbanden und aus dem aufgelockerten Eisen ausschwitzten. Dass dieser letztere Vorgang sehr wohl möglich ist, beweisen die neuerdings von R. Richter untersuchten in manganreichen Eisensorten ziemlich häufig vorkommenden Narben oder schlackenartigen Ausscheidungen, die aber von den beim Erblasen dieses Roheisens gefallenen Hohofenschlacken in jeder Beziehung verschieden sind. Die Narbe eines aus Spatheisenstein erblasenen Roheisens von Kaschau in Ungarn bestand aus:

Kieselerde	Manganoxydoxydul	Eisenoxydul	Kalkerde	Magnesia	Thonerde	Kupferoxyd	Schwefelsäure
48,74	39,45	3,45	4,21	2,28	0,89	0,12	0,28.

Diese Narben sind also vorzugsweise Silicate von Mangan, welches noch durch andere isomorphe Basen zum Theil ersetzt wird. Die Erzeugung des Rohstahles aus dem Roheisen durch Frischen in Heerden mit Holzkohlen geschieht wie bei allen anderen Frischmethoden durch ein oxydirendes Schmelzen, bei welchem alle fremdartigen Bestandtheile des ersteren bis auf eine gewisse Menge Kohlenstoff abgeschieden werden sollen. Schafhäutl[1]) ist zwar der Ansicht, dass ein bestimmter Kohlegehalt allein nicht die merkwürdigen

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 276; Prechtel's technol. Encyclop. Bd. XV, S. 402.

physikalischen Unterschiede zwischen Stahl und Schmiedeeisen bedingen könne, vielmehr müssten hierbei noch die dem Kohleneisen beigemengten Metalloïde, wie Silicium u. a., in Betracht gezogen werden. Er nimmt an, dass Kohlenkieseleisen immer im Stahl vorhanden sei und in dem echten orientalischen Damaststahl die lichteren Zeichnungen aus dieser Verbindung bestehen, die sich auch bei falsch behandeltem Stahle in Knötchen ausscheide. Diese Verbindung soll, nach Schafhäutl, aus dem weissen Roheisen herrühren, in welchem sie sich als Kohlenkiesel oder Kohlenstickstoffkiesel befindet, während sie im grauen Roheisen, in welchem alles Silicium mit Eisen verbunden ist nicht vorkommt. Zur Bekräftigung seiner Ansicht bezieht sich Schafhäutl auf H. Rose, welcher das Stickstoffsilicium als Hohofenproduct erkannt haben soll, doch ist diese Bezugnahme nicht richtig, da Rose, welcher in einer Kieselerdeausscheidung des Hohofens von Rübeland, die innig mit Würfeln von Hohofentitan (TiCy + 3 Ti^3N) durchwachsen war, zwar eine geringe Menge Ammoniak erhielt, von welchem er aber[1]) wörtlich sagt: „Ich lasse es unausgemacht, ob das Ammoniak von Stickstoffsilicium oder dem eingemengten Cyanstickstofftitan herrühre. Letztere Ansicht ist wohl die wahrscheinlichere“ (vergl. d. Bd. S. 587). Ob demnach Kohle-Siliciumverbindungen eine solche Rolle im Stahl spielen, wie Schafhäutl und mit ihm der Engländer Chr. Binks (s. unten) glaubt, oder nicht, wird noch durch weitere Untersuchungen zu ermitteln sein. Weil wir aber viele Stahlarten kennen, in denen weder eine Spur von Stickstoff noch von Silicium nachweisbar ist, so können obige Substanzen keine wesentlichen Bestandtheile desselben sein. Uebrigens ist zugegeben, dass Silicium, als isomorpher Körper des Kohlenstoffes, den letzteren, wie auch im grauen Roheisen, vertreten könne, freilich auf Kosten der Güte des Stahles. Da schon ganz geringe Mengen von Schwefel und Phosphor den Stahl unbrauchbar machen, so wird er nur aus möglichst reinen Roheisensorten, welche aus leichtflüssigen Beschickungen bei Holzkohlen erblasen wurden, dargestellt. Die gebräuchlichsten Eisensorten sind die folgenden: weisses Roheisen, bei schwach übersetztem Ofengange erblasen (blumiger Floss) oder bei Gaargang als graues Roheisen gefallen, aber durch Scheibenreissen weiss gemacht (künstlicher blumiger Floss), sehr kohlenstoffreiches bei vollkommenem Gaargange dargestelltes Spiegeleisen, endlich ebensolches graues Roheisen. Wie schon beim Eisenfrischen bemerkt wurde, haben diese Eisensorten sehr verschiedene Eigenschaften; die beiden ersteren sind gaarschmelzig, die letzten rohschmelzig, weshalb auch bei ihrer Verarbeitung ein verschiedenes Verfahren stattfindet. Die bisher üblichen Methoden der Rohstahlfrischschmieden sind: a. für gaarschmelziges Roheisen, 1. die steyersche Stahlschmiede, 2. die echte Brescianschmiede, 3. die unechte Brescianschmiede; b. für rohschmelziges Roheisens, 4. die Siegensche, 5. die norddeutsche, 6. die Dauphiné-Stahlschmiede, deren Charakteristik hier kurz folgt.

Die steyersche Stahlschmiede oder Hartzerrennschmiede, in Steyermark und Tyrol, verfrischt blumige Flossen ohne weitere Vorbereitung theils auf einem Kohlenlöscheboden, theils auf einem Schwahl- (Gaarschlacken-) Boden. Der Feuerbau ist 8 Zoll tief und die Form hat ein schwaches Stechen, welches bei sehr gaar-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 753.

schmelzigem Eisen ganz horizontal ist. Dieses wird sehr hoch über der Form gaar niedergeschmolzen, wobei der Wind bei roherem Gange zugleich mit den gaarenden Zuschlägen verstärkt wird, und umgekehrt. Der niedergeschmolzene Deul bleibt noch etwa $^1/_2$ Stunde der Einwirkung der Gaarschlacke im Heerde ausgesetzt und wird dann ausgebrochen und gezängt. Diese Methode ist also fast dieselbe wie die steyersche Einschmelzerei, und es wird auch in demselben Feuer nach Bedürfniss bald Stahl bald Schmiedeeisen dargestellt. Mit etwa 10 Proc. Abbrand und 28 Cubikfuss Holzkohlen pro 100 Pfund werden wöchentlich in einem Feuer, in dem auch die Schirbel zu dicken Stäben ausgeheizt werden, etwa 25 Ctnr. Rohstahl erzeugt. Die echte Brescianschmiede in Kärnthen und Krain frischt gleichfalls blumige Flossen, doch werden dieselben noch vorbereitet und unterliegen eigentlich einer Zweimalsschmelzerei. Der Frischheerd ist mit einem Löschboden versehen, auf welchem 5 bis 6 Ctnr. Flossen ziemlich roh eingeschmolzen werden, während man gleichzeitig die Schirbel (Machelli) des letzten Stahldeuls (Cotta oder Gotta) ausheizt; dann wird das Feuer abgeräumt, ein Zuschlag von Hammerstockschlacke und Hammerschlag (Skaja) gegeben und dieser mit einer Birkenstange so lange eingerührt, bis sich auf dem Metallbade eine feste Kruste, der sogenannte Sauer, gebildet hat, welcher jetzt als Frischboden für drei Deule nach einander benutzt wird. Sind diese letzteren gemacht, so bricht man die Eisenmasse aus dem Heerde, um sie demnächst als sogenannte süsse Böden auf Stahl zu verfrischen. Ist der Frischboden gebildet, so erfolgt das Einschmelzen der Deule (Cottakochen), welche $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Ctnr. schwer und zu $^2/_3$ aus vorbereiteten süssen Böden, zu $^1/_3$ aus rohen blumigen Flossen, sauren Böden, gemacht werden; dieselben werden auf die der Form gegenüberliegende Seite, die Gichtseite des Heerdes, aufgesetzt und langsam niedergeschmolzen, wobei man sich nach Umständen bei rohem Gange gaarender Zuschläge, bei zu gaarem des Quarzes bedient. Die eingeschmolzene Cotta wird nach $^1/_4$ Stunde ausgebrochen und gezängt, worauf ihr noch zwei auf demselben Frischboden nachfolgen. Ein Brescianfeuer liefert in der Woche 25 bis 28 Ctnr. Rohstahl bei 25 bis 28 Proc. Eisenverbrand. Die Unechte Brescianschmiede bereitet die Flossen ebenfalls vor, indem sie auf einem Löschboden 5 bis 6 Ctnr. derselben ziemlich roh einschmilzt und wie die Zerrennschmiede in Scheiben reisst, welche Operation das Bodenkochen genannt wird. Die Böden werden dann wie bei der vorigen Methode an der Gicht aufgesetzt und gaar eingeschmolzen (das Cottakochen). Die Deule (Cottas) werden 2 Ctnr. schwer ausgebrochen und in 2 Theile (Machelli) zerschroten, deren jeder wieder in 4 Schirbel (Thagoli) getheilt und zu Stahlstäben (Rapelli) ausgereckt wird. Die Producte dieser drei Stahlfrischmethoden fallen natürlich sehr ungleich aus, daher die ausgeschmiedeten Schirbel abgelöscht und zerbrochen werden, um sie nach Härtegrad und Korn in verschiedene Sorten zu trennen, die dann für sich verarbeitet werden, und zwar: das stahlartige Schmiedeeisen (Zwittereisen, Romaner) zu Radreifen etc., der weiche Stahl (Mock, Mittel-Brescian) zu Sensen, Sicheln, Aexten, der harte Stahl (Rauhstahl, Rosenstahl, Fein-Brescian) zu Instrumenten und zu Gussstahl. Die Menge der einzelnen Sorten, welche bei jedem Frischen erhalten wird, hängt ganz von der Erfahrung und Geschicklichkeit des Frischers ab.

Von den Stahlschmieden, welche rohschmelziges Eisen verarbeiten, braucht die Siegen'sche Stahlschmiede ausschliesslich das Spiegeleisen. Diese Schmiede frischt auf einem Sandsteinboden, der 5 bis 6 Zoll unter der Form liegt, die mit einem Stechen von 20° bis 25° 4 Zoll tief in den Heerd hineinragt. Man schmilzt das Roheisen zu einem 3 bis 3½ Ctnr. schweren Stahldeul (Schrei) in mehreren Sätzen (Heizen) ein, von denen die erste Heize etwa 30, die zweite dritte und vierte 70 bis 80, die fünfte 50, die sechste 40 und die siebente 30 Pfund wiegt. Das Frischverfahren ist das folgende. Die erste Heize wird, nachdem sie an der Gicht vorgewärmt, in den Heerd unmittelbar an den Gichtzacken (Widerblase) gesetzt und mit gaaren Hammerbrocken rasch eingeschmolzen, worauf das Eisen aufkocht und während des Rührens mit dem Heerdspiesse teigig wird. Ist das geschehen, so wird die zweite Hitze ebenso eingeschmolzen, wobei sich das gefrischte Eisen der ersten wieder mit auflöst, dann aber beim weiteren Frischen unter dem scharfen Winde wieder teigig wird. Dasselbe geschieht bei der dritten und vierten Heize, nur wird jetzt das Eisen immer früher steif und so lange gegaart, bis der Spiess einen lichten Vogel (hellglühende Eisenmasse) bringt, nachdem zuvor das Feuer geflammt hat, d. h. nachdem das Eisen, von dem die Schlacke (Lacht) abgelassen, durch direkte Einwirkung des Windes stark zum Kochen gebracht worden war. Die drei letzten Heizen, welche dann nach einander eingeschmolzen werden, lösen den Deul nur noch in der Mitte auf und werden unter starkem Gebläsewinde, möglichst rein von Schlacke, gaar gefrischt. Der fertige Deul (Schrei) wird endlich ausgebrochen, gezängt, zu einem Stahlkuchen geschlagen und in der Richtung der Radien desselben in Schirbel zerschroten. Diese werden ausgeschmiedet, abgelöscht und zerbrochen, darauf das stahlartige Eisen, welches in der Mitte des Stahlschreies gesessen hat, der Mittelkühr, von dem Edelstahl geschieden. Ein Feuer liefert wöchentlich bei 25 bis 27 Proc. Eisenverbrand 40 bis 50 Ctnr. Rohstahl. Die norddeutsche Stahlschmiede, welche in der Grafschaft Mark, Westfalen und Schlesien üblich war, verfrischt stets ein gaares graues Roheisen ebenfalls auf einem Sandsteinboden, nur ist das Stechen der Form etwas flacher (10° bis 12°). Das Frischverfahren ist ganz dasselbe wie bei der vorigen Schmiede, nur sind die Deule leichter und dem entsprechend auch die Heizen kleiner. Ein Deul wird 160 bis 180 Pfund schwer gefrischt, doch verlangt derselbe, um gaar zu werden, ein fortwährendes Durchrühren in dem Heerde mit sehr gaarenden Zuschlägen und scharfem Winde, wobei ein lebhaftes Kochen erfolgt. Zeigt sich endlich die Gaare durch einen weissen Spiessvogel an, so wird das Feuer abgeräumt, der Schrei gekühlt, ausgebrochen und weiter verarbeitet.

Die Dauphinéschmiede endlich verarbeitet ebenfalls graues Roheisen; sie weicht sehr von den bisher vorgeführten ab, indem sie Eisensätze bis zu 25 Ctnr. verfrischt. Der aus Gestübbe (Holzkohlenpulver und Lehm) gemachte Heerd ist nach der Grösse der zu verfrischenden Sätze 20 bis 28 Zoll lang, 17 bis 24 Zoll breit und 23 bis 29 Zoll tief, der Frischboden aber nur 16 bis 19 Zoll unter der Form, welche zu Anfang horizontal bläst, gegen Ende der Arbeit aber immer mehr Neigung erhält. Die Arbeit zerfällt in vier wesentlich verschiedene Perioden. Das Einschmelzen eines Satzes

erfordert 4 bis 5 Stunden bei starkem Winde, wobei die Schalen von erstarrtem Eisen, die sich an dem kalten Gestübbe angesetzt haben, losgelöst und wieder flüssig gemacht werden. Das Feinen nach erfolgtem Einschmelzen geschieht unter Zuschlag von gaarenden Zeugen bei stechendem Winde, welcher die Oberfläche des Metallbades trifft und sie soweit abkühlt, dass sich nach etwa 2 Stunden Schalen des dickflüssig gewordenen Eisens am Rande ansetzen. Das Rohfrischen wird dann dadurch bewirkt, dass man zuerst alle rohe Schlacke ablässt, das Feuer abräumt und den Satz unter beständigem Umrühren so weit abkühlt, bis er anfängt teigig zu werden; alsdann wird das Feuer wieder darüber gezogen und das Eisen mit reichlicher Menge sehr gaarer Zuschläge, wie Hammerschlag, anhaltend durchgerührt. Hierbei geräth dasselbe, namentlich in seinem oberen Theile, unter reichlicher Gasentwickelung in ein sehr lebhaftes Kochen, das durch starken Wind möglichst befördert wird. Nachdem sich nach 5 bis 6 Stunden eine feste aber schwammige Kruste von halbgaarem Roheisen an der Oberfläche gebildet hat, beginnt das Gaarfrischen mit dem Aufbrechen derselben zu 5 bis 6 Deulen, welche noch etwa $^1/_4$ Stunde lang in der sehr heissen Gaarschlacke fleissig gewendet, und dadurch gaar gefrischt werden. Nachdem die Deule der ersten Gaarkruste gezängt sind, wird auf gleiche Weise unter beständigem Durchrühren, Zuschlag von gaaren Zeugen und Aufkochen eine zweite gebildet, die ebenfalls aufgebrochen und gaar gefrischt wird. So geht es fort, bis aller Stahl ausgebrochen ist, wobei der Wind, um die nöthige Hitze zu behalten, immer stechender wird, je mehr Deule schon ausgebrochen wurden. Ein einziges Frischen dauert 18 bis 24 Stunden. Der bei einem Abbrande von 8 bis 9 Proc. Eisen erfolgte Stahl ist sehr ungleich und erfordert eine sehr sorgfältige Sortirung, da die ersten Deule schon fast Schmiedeeisen, die letzten noch sehr roher Stahl sind.

Was die chemischen Vorgänge während der Umwandlung des Roheisens in Stahl betrifft, so sind sie keineswegs bei allen Frischmethoden gleich, obwohl das Endresultat dasselbe ist; vielmehr findet zwischen dem gaarschmelzigen und rohschmelzigen Eisen ein Unterschied statt. Während des Bodenkochens der unechten Brescianschmiede geht offenbar eine Reinigung des Roheisens vor sich, wenigstens wird ein grosser Theil Silicium und Mangan abgeschieden, der noch ungebundene Kohlenstoff aber in den chemisch gebundenen übergeführt, das Eisen also gefeint (s. Puddeln S. 1059). Bei dem Sauerschmelzen der echten Brescianschmiede geht die Vorbereitung sogar noch etwas weiter, indem der Sauer durch das Durchrühren mit den gaaren Zeugen ebenso halbgegaart wird, wie dieses bei der Müglaschmiede (s. S. 1058) auf gleiche Weise vor dem Aufbrechen geschieht. Die bei übersetztem Ofengange für die steyerschen Stahlschmieden erblasenen blumigen Flossen enthalten höchstens Mangan, dagegen kaum Spuren von Silicium; das gesammte Material, welches diese drei Schmieden verarbeiten, ist also schon sehr rein und bedarf nur einer theilweisen Entfernung des Kohlenstoffes, um Stahl zu werden. Diese Entkohlung kann leicht geschehen und wird durch das Cementiren über dem Winde während des sehr langsamen Einschmelzens meist durch den directen Einfluss der Luft, wie bei dem Glühstahlprocesse, bewirkt, so dass nur ein kurzes Verweilen in den Gaarschlacken erforderlich ist, um die Stahlbildung zu vollenden. Doch

kann der Einfluss dieser Schlacken nicht mehr bedeutend sein, weil der Stahl schon viel zu steif geworden ist, um von ihnen noch durchdrungen zu werden. Die Stahlbildung aus gaarschmelzigem Eisen ist also vorzüglich auf den directen Einfluss des Windes zurückzuführen.

Ganz anders ist jedoch das Verhalten bei rohschmelzigem Eisen. Wenn bei dem vorigen die Stahlbildung über dem Winde vor sich ging, so erfolgt sie bei diesem stets unter dem Winde, theils unter seinem directen theils indirecten Einfluss. Bei der Siegenschen Methode erleidet das Spiegeleisen, welches frei von Silicium, aber reich an Mangan ist, kaum eine andere Veränderung, als dass sich Eisen und Mangan zum Theil oxydiren, während erst durch das Durchrühren der eingeschmolzenen Heizen mit gaaren Zuschlägen und vor scharfem Winde unter starkem Aufkochen die Entkohlung stattfindet. Bei der Norddeutschen Stahlschmiede geschieht die Stahlbildung zwar auf ganz ähnliche Weise, doch findet der bedeutende Unterschied statt, dass das zu verfrischende Roheisen stets etwas Silicium, dagegen wenig Mangan enthält. Da nun bei dem satzweisen Einschmelzen schon ein Theil Stahl ist, während eine Silicium enthaltende Heize noch roh eingeht, welche ersteren wieder ganz oder theilweise auflöst, so geschieht eigentlich fortwährend eine Verunreinigung des schon rein gemachten Stahles, die nur durch längeres Verweilen unter dem Einflusse des Windes und der Gaarschlacken beseitigt werden kann. Auch hier ist die Entkohlung, die ebenfalls unter starkem Aufkochen erfolgt, grösstentheils dem Einflusse der Gaarschlacken zuzuschreiben. Bei der Dauphinéschmiede endlich ist die ganze erste und zweite Periode weiter nichts, als ein Raffinirprocess, welcher durch Einwirkung des Windes und weniger gaaren Zuschlägen erreicht wird, wobei unter Bildung einer Rohschlacke die Abscheidung des grössten Theiles von Silicium, Schwefel und Mangan, und die Ueberführung des Graphites in den chemisch gebundenen Zustand bewirkt wird, wie die Analysen, welche Lan von Eisen und Schlacken aus diesen ersten Perioden angestellt hat, beweisen. Derselbe fand nämlich die Zusammensetzung eines aus vier grauen Roheisensorten bestehenden Satzes von 25 Ctnr. wie nachstehend (1), während von den beiden anderen Proben die eine unmittelbar nach dem Einschmelzen (2), die andere nach beendetem Verblasen genommen war (3).

	Kohlenstoff	Silicium	Schwefel	Mangan	Kupfer
1.	5,25	1,57	0,30	2,73	0,07
2.	5,65	1,50	0,25	2,55	0,07
3.	4,25	0,48	0,11	unbest.	0,15

Diese Analysen zeigen, dass sich unmittelbhr nach dem Einschmelzen der Kohlenstoff etwas vermehrt, durch das Verblasen aber wieder ein wenig vermindert hat, während Silicium, Schwefel und Mangan constant abnehmen, dagegen das Kupfer zunimmt, weil es weniger oxydabel ist, als die anderen Bestandtheile des Roheisens (s. S. 1004). Der Zusammensetzung des Roheisens entspricht auch die der Schlacke, nämlich nach dem Einschmelzen (1), nach dem Verblasen (2), vor dem Rohfrischen (3).

	Kieselerde	Thonerde	Eisenoxydul	Manganoxydul	Kalk
1.	24,50	2,00	58,00	10,25	4,50
2.	28,80	4,50	50,70	9,75	5,25
3.	29,25	3,00	54,00	9,90	3,75

Die Schlacke wird demnach gegen Beendigung des Feinens durch Aufnahme des oxydirten Siliciums immer kieselsäurereicher, d. h. roher, und hat auch den grössten Theil des dem Roheisen angehörigen Mangans gebunden.

In der dritten Periode, dem Rohfrischen, erfolgt unter fortwährendem Durcharbeiten mit Gaarschlacke die fast völlige Abscheidung von Silicium und Mangan und eine weitere des Kohlenstoffes, die aber erst in der letzten Periode, dem Gaarfrischen, so weit entfernt wird, dass eine wirkliche Stahlbildung eintritt. Zu Ende der dritten Periode zeigte nämlich das Roheisen noch folgende Bestandtheile:

Kohlenstoff	Silicium	Schwefel	Mangan	Kupfer
3,36	0,60	0,17	unbest.	0,05

Wie bei den anderen Methoden, welche den Stahl unter dem Winde frischen, geschieht die Entkohlung grösstentheils auch bei der Dauphiné-Stahlschmiede durch die Gaarschlacken. Bei der Stahlbildung aus rohschmelzigem Eisen übt also die gaare Schlacke den überwiegenden Einfluss aus, während der Wind fast überall nur mittelbar zu derselben beiträgt.

Untersucht man schliesslich, in wieweit die noch heute üblichen Stahlschmieden den Anforderungen genügen, welche die Theorie an sie stellt, so findet man, dass sie alle unvollkommen ihrem Zwecke entsprechen, da es der Frischer bei keiner in der Gewalt hat, ein gleichmässiges Product zu erzeugen, der Erfolg vielmehr von der sehr wechselnden Beschaffenheit des Rohmaterials, der Erfahrung und Aufmerksamkeit des Frischers abhängt. Die Siegensche und die norddeutsche Stahlschmiede sind daher heute schon fast ganz verschwunden und haben dem vollkommeneren Stahlpuddelprocesse Platz gemacht; die Dauphinéschmiede, die den Zufälligkeiten am meisten ausgesetzt ist, ist im Begriffe es zu thun. Die steyersche und die beiden Brescianschmieden verdanken ihre verhältnissmässig guten Resultate lediglich dem guten Roheisen, das sie verarbeiten, das aber durch den Puddelprocess viel sicherer und mit grösserem ökonomischen Vortheil zu Stahl gefrischt werden würde. Seit dieser letztere Hüttenprocess sich vervollkommnet hat, können die Heerdfrischereien ihm nicht lange mehr widerstehen und werden früher oder später nur noch historisches Interesse haben, zumal überall, wo sie bestehen, auch das Flammenfrischen ohne Schwierigkeit eingeführt werden kann, indem der Frischheerd durch den Puddelofen und das Wärmefeuer durch den Schweissofen ersetzt wird.

Wenn man bei der Auswahl des Roheisens zur Erzeugung des Feinkorneisens schon sehr beschränkt war, so ist dieses noch mehr der Fall, wenn man Puddelstahl darstellen will. Ausgeschlossen sind alle kohlenstoffarmen gaarschmelzigen also alle weissen Eisensorten, welche bei übersetztem Ofengange erblasen wurden, mögen sie auch noch so rein sein. Ferner sind nicht brauchbar die aus strengflüssigen Beschickungen meist sehr siliciumreichen rohschmelzigen Eisensorten, ebensowenig die leichtflüssig erblasenen, wenn sie Schwefel und Phosphor in einiger Menge enthalten. Anwendbar bleiben allein rohschmelzige gaar erblasene Eisenarten aus leichtflüssiger Beschickung, wie das

Spiegeleisen, der blumige Floss und das gaare graue Eisen, am besten mit Mangangehalt. Im Wesentlichen verlangt man beim Stahlpuddeln dasselbe Roheisen, wie beim Stahlfrischen in Heerden, doch kann man mit ersterem auch reines Cokesroheisen sehr wohl verarbeiten, wenn es sonst nur rein und gaar ist, wie z. B. die aus manganhaltigem Kohleneisenstein erhaltenen lichtgrauen Roheisensorten von Mittel- und Feinkorn.

Die Arbeit des Stahlpuddelns hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Puddeln von Feinkorneisen und geschieht in denselben Oefen, nur legt man die Heerdsohle gern noch um 1 Zoll tiefer als bei diesem. Dieselbe muss mit einiger Sorgfalt aus Gaarschlacken, Hammerschlag und verbranntem Eisen angefertigt werden, auch müssen die Seitenwände des Heerdes gut mit Schlacken überzogen sein. Auf den weissglühenden Heerd setzt man eine Post von 320 bis 380 Pfund Roheisen zugleich mit etwa 20 bis 50 Pfund gaaren Zeugen, wie Hammerschlacke, Walzensinter u. s. f. so auf, dass die Roheisengänze gleichmässig von der Flamme bestrichen werden und in 35 bis 45 Minuten dünnflüssig mit den Zuschlägen eingeschmolzen sind. Der Ofen ist dabei in sehr starke Weisshitze gerathen. Jetzt tritt, wie beim Puddeln des Feinkorneisens, zunächst die Feinperiode ein; es zeigen sich Blasen, welche aus dem Metalle aufsteigen und desto zahlreicher werden, je mehr es mit der Krücke durchgearbeitet wird. Wie bei der früher beschriebenen Arbeit wird auch beim Stahlpuddeln zu Anfang dieser Periode durch Verminderung des Essenzuges die Ofentemperatur ermässigt. In Folge davon verdickt sich das Eisen leichter, erlangt unter starkem Blasenwerfen bald eine teigige Consistenz und fängt an zu kochen und aufzusteigen. Wenn das Metall wieder etwas zurücksinkt, wird die Ofenhitze von Neuem gesteigert, um es wieder flüssiger zu machen, was etwa 20 bis 30 Minuten nach erfolgtem Einschmelzen der Fall ist. Jetzt beginnt bei lebhaftem Feuer die Stahlbildung, indem das Eisen rasch in die Höhe steigt und eine Menge von blauen Flammen ausstösst. Die Metalltheilchen werden mit zunehmender Entkohlung immer hellglühender und endlich so schweissbar, dass man sie an die Brechstange, wie die Körner des Schnees an einen vollendeten Schneeball, anschweissen kann. Sobald das Aufblähen nachgelassen hat, wird der Essenzug abgestellt, um den Ofen nur mit reducirenden Gasen zu erfüllen, und durch Sammeln der Stahltheilchen in der Schlacke die Luppenbildung bewirkt, wobei das entwickelte Kohlenoxydgas eine breite blaue Flamme über dem Metall bildet. Die Luppen werden endlich ausgezogen, gezängt, wobei sie immer noch viel Kohlenoxydgas entwickeln, und zu Rohschienen ausgewalzt. Ein Einsatz pflegt 1 Stunde 50 Minuten bis 2 Stunden 50 Minuten Zeit zu erfordern. Die chemischen Reactionen, die beim Stahlpuddeln stattfinden, sind denen sehr ähnlich, welche beim Puddeln des Feinkorneisens auftreten. Während des Einschmelzens und in der Feinperiode findet eine starke Oxydation von Silicium, Mangan und Eisen statt, wogegen sich der Kohlenstoff vermehrt, wie aus den folgenden Analysen von Lan hervorgeht. Ein graues Holzkohleneisen (1) hielt nach beendeter Feinperiode (2)

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	3,98	5,18	4,66	3,50
Silicium	1,66	1,06	0,48	0,20
Mangan	1,05	0,71	6,65	Spur

Die Entkohlung beginnt mit der Periode der Stahlbildung; unter dem Kochen, Steigen und Dickflüssigwerden der Masse wird der Kohlenstoff durch den Einfluss der gaaren Zeuge verbrannt und entweicht als Kohlenoxyd. Lan fand in den Proben, 75 Minuten nach Beginn des Aufkochens (3), ferner 30 Minuten später, während das Steigen sein Maximum erreicht hatte (4).

Die Oxydation von Mangan und Silicium wird also sehr vollständig bewirkt, die des Kohlenstoffes aber absichtlich sehr verzögert, um die Stahlbildung mehr in der Hand zu haben. Man bewirkt die Verzögerung durch starke Hitze beim Einschmelzen und später durch schwachen Luftzug mit reducirender Flamme im Ofen, endlich durch rohere namentlich manganreiche Schlacken (s. Frischschlacke unter Eisenschlacken S. 1093), welche zwar sehr dünnflüssig sind und sich aus der Luppe gut ausquetschen lassen, aber weniger energisch auf den Kohlenstoff einwirken. Die Periode der Stahlbildung ist beendet, sobald sich das Metall wieder zu Boden gesetzt hat und sein Kohlenstoffgehalt unter 2 Proc. gefallen ist. Während des Luppenmachens geht die Oxydation der Kohle zwar immer noch vor sich, sie wird aber möglichst unterdrückt, und documentirt sich durch das noch während der Arbeit wie auch während des späteren Zängens entwickelte Kohlenoxydgas.

Statt des Roheisens verwendet man zur Erzeugung des Cementstahls das Schmiedeeisen. Es war schon lange bekannt, dass Schmiedeeisen, in einer Umhüllung von Kohlen geglüht, hart und stahlartig wird, welches Verfahren auch noch jetzt zum Verstählen angewendet wird. Werden dünne Eisenstäbe mit einem wesentlich aus Kohle bestehenden Cementirpulver längere Zeit einer starken Glühhitze ausgesetzt, so findet man sie nachher in Stahl, den Cement- oder Blasenstahl, verwandelt.

Die Oefen, in denen das Cementiren geschieht, sind in beistehenden Holzschnitten Fig. 76 in der Ansicht, Fig. 77 im Querschnitt abgebildet. *A* ist der eigentliche Cementirraum, *B* der Glüh- und Brennraum für



Fig. 76.

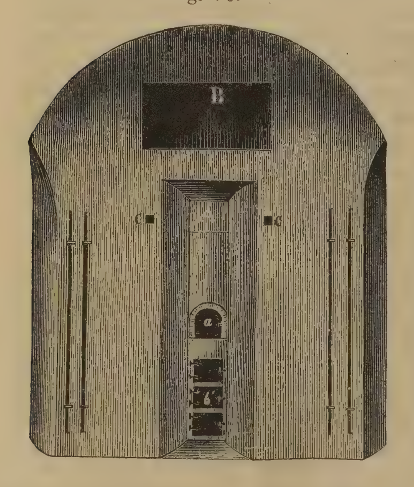
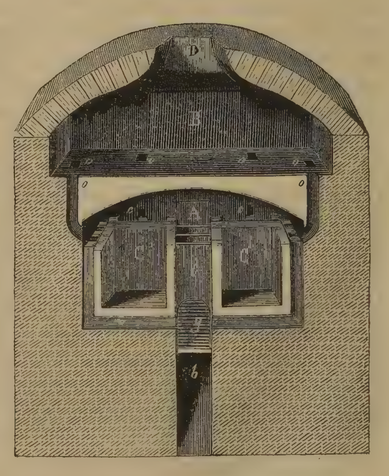


Fig. 77.



die Cementirkästen. Der Ofen ist von einem flachen Gewölbe überdeckt, durch welches eine Anzahl von Zügen *oo* in den Brennraum

führen. Im Cementirraum stehen die aus feuerfestem Thon gefertigten Cementirkästen *CC*, deren Abmessungen von 8 bis 15 Fuss Länge, 26 bis 36 Zoll Breite und 28 bis 36 Zoll Tiefe wechseln. Dieselben werden geheizt durch das Feuer, welches auf dem Roste *g* unterhalten wird und in den Zügen *oo* die Kästen umspült, um dann in den Brennraum *B* und endlich durch den Fuchs *D* in eine Esse zu gelangen. *a* ist die Schüröffnung zum Beschütten des Rostes mit Brennmaterial, *b* der mit Thüren zur Regulirung des Zuges versehene Aschenfall. Bei *cc* befinden sich verschliessbare Oeffnungen, durch welche von Zeit zu Zeit Probestangen ausgezogen werden, an denen man die Gare des Einsatzes beurtheilt.

Das zu cementirende Eisen muss ein möglichst gutes hartes und zähes d. h. kohlenstoffreiches sein, wie es namentlich durch die Einmalschmelzereien dargestellt wird, es muss eine rostfreie Oberfläche und bei $^5/_4$ bis 2 Zoll Breite höchstens $^1/_2$ Zoll Dicke und eine den Cementirkästen entsprechende Länge haben. Das Cementirpulver besteht vorzüglich aus Holzkohle, welche grob gepulvert ist und der man 10 Proc. Asche und 2 bis 3 Proc. Kochsalz beimengt; in Schweden pflegt man zu dem Cementirpulver Birkenkohle, in England Eichenkohle, in Westfalen Buchenkohle zu nehmen, am geeignetsten sind die kalireichen Laubholzkohlen, wahrscheinlich weil sie die Bildung von Cyankalium begünstigen; ebenso wirken Beimengungen von Leder- und Hornabfällen und Blautlaugensalz sehr energisch auf die Cementation ein. Das Besetzen der Kästen geschieht, indem eine etwa 2 Zoll dicke Schicht von Cementirpulver auf dem Boden ausgebreitet wird, auf welcher die Eisenstäbe auf der hohen Kante so neben einander gelegt werden, dass sie unter sich $^1/_4$ bis $^1/_2$, von den Wänden 2 Zoll entfernt sind. Darüber kommt eine zweite Schicht Cementirpulver von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll Dicke, dann wieder eine Schicht Eisenstäbe u. s. f., bis der Kasten gefüllt ist, den man schliesslich mit schon gebrauchtem Pulver, einem Deckel oder einer Schicht Thon oder Sand zudeckt. Nach langsamem Anheizen bringt man die Kästen in starkes Glühen so lange, bis alle Eisenstäbe in Stahl umgewandelt sind, was man durch Untersuchung von Probestangen ermittelt, die durch eigene verschliessbare Oeffnungen herausgezogen werden. Die Dauer eines Brandes schwankt je nach der Grösse der Kästen zwischen 4 und 12 Tagen. Nach erfolgter Abkühlung zeigen sich die Stäbe an der Oberfläche mit Blasen bedeckt (daher der Name Blasenstahl, *blister steel*) und ihr Gewicht hat um $^1/_3$ bis $^1/_2$ Proc. zugenommen. Sie werden dann nach dem Aussehen des Bruches sortirt und entweder durch Schweissen und Ausstrecken unter dem Hammer raffinirt (gegärbt), oder zu Gusstahl eingeschmolzen.

Die chemischen Vorgänge[1]), welche bei der Cementation stattfinden, sind folgendermaassen zu beurtheilen. Man hat angenommen, dass sich die Kohle mit dem Eisen direkt verbinden könne, indem sie seine Masse von aussen nach innen durchdringt, dass also eine Wanderung der Kohlenstofftheilchen stattfinde, die von den einzelnen Theilchen des Eisens aufgenommen und an die nächstliegenden zum Theil wieder abgegeben würden. Diese Ansicht ist aber auch vielfach bestritten.

---

[1]) Zur Theorie d. Cementation vgl. Tunner's Jahrb. f. d. österr. Montanlehranst. 1853 S. 293, 1854 S. 113; Dingler's Journ. Bd. CXXIX, S. 102; Valerius, Stabeisenfabrication 1845 S. 546; Berg- und hüttenm. Zeit. 1851, S. 673.

Nach einer andern Annahme bewirken hier, wie bei der Bildung des Roheisens, vorzugsweise die gasförmigen Kohlenstoffverbindungen, namentlich Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe, die Umwandlung in Stahl. Indem sie zunächst auf die Oberfläche wirken und an sie Kohlenstoff abgeben, versetzen sie dieselbe in der hohen Temperatur in einen aufgelockerten Zustand, der ihnen allmälig ein tieferes Eindringen in die Eisenmasse gestattet, die dadurch nach und nach in Stahl übergeführt wird [1]. Kohlenoxydgas aber verwandelt, wie dieses schon früher (s. Roheisen) angeführt wurde, Eisen in Kohleneisen, indem es sich zu Kohlensäure oxydirt, die in Berührung mit glühenden Kohlen sofort wieder zu Kohlenoxydgas reducirt wird. Kohlenwasserstoff bedingt aber ebenfalls (wie in Macintosh's Methode) [2] die Stahlbildung, und ist auch ohne Zweifel immer wirksam. Der Ursprung von kohlehaltigen Gasen in den Cementirkästen erklärt sich leicht dadurch, dass jede Holzkohle beim Ausglühen Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff entwickelt, jenes auch auf Kosten des in der porösen Kohle und in den Zwischenräumen derselben eingeschlossenen atmosphärischen Sauerstoffes, dieses aus den noch nicht ganz vollständig verkohlten Theilen der ursprünglichen Holzfaser. Wäre die ältere Ansicht richtig, so sollte feinster Kohlenstaub, wie Kienruss u. dergl., zur Stahlerzeugung am geeignetsten sein, was erfahrungsmässig nicht der Fall ist. Ferner ist begreiflich, warum die Kohle grob gepulvert und mit porösen Stoffen, wie Asche, gemengt wird, weil sich durch sie die Luft enthaltenden Zwischenräume vergrössern. Gebrauchte Kohle ist deshalb nicht mehr anwendbar, weil sie durch langes und heftiges Glühen verdichtet und ihrer flüchtigen Bestandtheile beraubt ist. Thierkohle, Horn- und Lederabfälle, Blutlaugensalz wirken vorzugsweise durch die bei ihrer Erhitzung sich bildenden kohlenstoffhaltigen Gase. Nach Fremy wirkt namentlich auch der Stickstoff der Kohle. Wenn die Erfahrung, dass Eisendraht in flüssiges Roheisen getaucht sich in Stahl verwandelt, als Gegenbeweis angeführt wird, so sind die Umstände in diesem Falle andere, da hier der Kohlenstoff in flüssiger Form wirksam wird. Die Blasen des Stahles entstehen durch die Einwirkung der gasförmigen Producte auf die erweichte Masse, indem sich die Oxydulhaut, mit der einzelne Partien im Innern des Stabeisens überzogen sind, reducirt und das dabei entstehende Kohlenoxydgas die weiche Oberfläche hebt. Neben den erwähnten Agentien treten beim Cementiren wahrscheinlich auch gewisse Cyanverbindungen wirksam auf, die sich aus den organischen Bestandtheilen des Cementirpulvers bilden. Wenigstens ist bekannt, dass Cyankalium auf glühendes Eisen gestreut seine Oberfläche sofort in Stahl verwandelt; in neuester Zeit wendet Caron auch das Cyanbarium zu demselben Zwecke an. Die Umwandelung in Stahl macht sich auch durch das äussere Ansehen geltend. Das im Bruche vorher zackige Schmiedeeisen nimmt zuerst ein blättriges Gefüge (Krystallinischwerden des Stabeisens) mit weisser Farbe an. Darauf wird diese immer dunkler, bis der Stahl zuletzt ein sehr feinkörniges mit unbewaffnetem Auge kaum zu unterscheidendes Gefüge angenommen hat, während die Stäbe gleichzeitig

---

[1] Vergl. Laurent u. Leplay, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXV, p. 417; Degen, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 261.

[2] Dingler's Journ. Bd. CXXIX, S. 420.

sehr brüchig werden. Auf dem Querbruche der besseren Stahlsorten zeigen sich deutliche Risse, gewöhnlich der Breite der Stäbe parallel; sie sind bei gewöhnlichem Stahl ziemlich gross und gehen bis zur Aussenfläche. Bei bedeutender Brüchigkeit zeigt der Cementstahl im rohen Zustande keine viel grössere Härte als das Schmiedeeisen, aus dem er erzeugt wurde, erlangt sie jedoch beim Ablöschen in Wasser.

Sowohl der Schmelzstahl in dem Zustande, wie er im Puddelofen und Frischheerde gewonnen wird, wie auch der Cementstahl, geben kein Product ab, das ohne weitere Vorbereitung verwendet werden könnte, weil es zu ungleichmässig ausgefallen ist; beide bedürfen noch einer Raffinirung, um eine möglichst homogene fein- und gleichkörnige Masse zu erzielen, was auf zwei Wegen möglich ist. Die Aufgabe der Stahlraffinirung wird zum Theil schon erreicht, wenn der aus dem Frischfeuer kommende Stahlkuchen zerschroten und jedes Stück unter dem Hammer behandelt und zu einem Stabe ausgereckt wird; ebenso verbessert sich die Qualität des rohen Cementstahles, wenn man die einzelnen Stäbe schweisswarm macht und ausschmiedet. Dieses erste Ausschmieden des Rohstahles nennt man Plätten und man erzielt durch dasselbe sehr dünne Stäbe (Schienen) von etwa 1½ Zoll Breite. Diese geplätteten rothglühend vom Hammer kommenden Stäbe werden in kaltes Wasser geworfen, durch welche beschleunigte Abkühlung einige in Stücken zerspringen, während andere ganz bleiben. Nun erfolgt die Operation des Gärbens, indem man zwischen zwei grössere Stahlstäbe so viel kleinere einpackt, dass das Packet, die Garbe, eine Dicke von 6 bis 8 Stäben erreicht. Diese wird mit einer Zange gepackt, auf einem Schmiede- oder Frischheerde zur Schweisshitze gebracht und zu etwa 1½zölligen Quadratstäben ausgereckt, wodurch man den einmal raffinirten Stahl erhält. Soll ein Stab noch weiter raffinirt werden, so wird er in der Mitte gekerbt, mit beiden Enden zusammengebogen und abermals erhitzt und ausgeschmiedet. Da jedoch jede Operation viel Verbrand von Kohlen und Stahl mit sich bringt und durch zu ofte Wiederholung schliesslich der Stahl zu Schmiedeeisen entkohlt werden würde, so ist es besser, gleich möglichst dünne Plättschienen herzustellen, dieselbe in grösserer Menge zu packetiren und das Gärben höchstens einmal zu wiederholen. So einfach die Darstellung des raffinirten Stahles auch erscheint, so erfordert es doch sehr geübte Arbeiter, welche nach dem Aussehen der Bruchflächen die Beschaffenheit der einzelnen Stahlstücke beurtheilen, um sie hiernach zweckmässig zu einer Garbe zu vereinigen. Da nämlich das Gärben dazu dienen soll, verschiedenartige Stahlstücke, von denen einige zu hart, andere zu weich sind, zusammenzuarbeiten, und dadurch ein Product von mittlerer guter und gleichmässiger Beschaffenheit zu erlangen, so würde der Zweck mehr oder weniger verfehlt werden, wenn man die Garben ohne Sortirung bilden wollte. Ferner muss die Aufmerksamkeit des Arbeiters darauf gerichtet sein, beim Schweissen der Garben den Stahl vor zu grossem Abgang oder gar Verbrennung zu schützen. Als gutes Hülfsmittel in dieser Hinsicht dient das Bestreuen des Stahles mit feingepulvertem Thon, der eine Schlackendecke bildet, die nicht allein den Kohlenstoff gegen das Verbrennen sichert, sondern auch die Schweissung der einzelnen Schienen erleichtert.

Da Rohstahl, Puddelstahl und Cementstahl auch durch wieder-

holtes Gärben keine ganz homogene Beschaffenheit erlangen, so ist für die Raffinirung des Stahles die Erfindung des Gussstahles[1]), welche 1740 von Huntsmann gemacht wurde, der zu Handsworth bei Sheffield die erste Gussstahlfabrik anlegte, von hohem Werthe, da sie viel leichter ein gleichartiges Product liefert. Die üblichsten Gussstahlöfen sind Tiegelöfen ohne Gebläse, die in jeder ihrer Abtheilungen zwei Tiegel aufnehmen, im Innern aus einem sehr feuerfesten Sandstein oder aus einer feuerfesten Ziegelmauer bestehen, und von denen 4 bis 10 neben einander auf einem gemeinschaftlichen Aschencanale mit einer hohen Esse in Verbindung stehen. Die Tiegel werden aus bestem feuerfesten Thone (von Stourbridge, Garnkirk, Andenne), der mit gepulverten Tiegelscherben und Cokespulver gemengt ist, angefertigt. Sie sind fast cylindrisch, mit grösstem inneren Durchmesser von 6 Zoll, 1,13 Zoll Wanddicke am Boden, 6,3 Linien Wanddicke an der Mündung und 17,5 Zoll Höhe. Sie werden auf thönerne Untersätze von $3^1/_2$ Zoll Höhe gestellt und mit Deckeln bedeckt. Die Giessformen für den Stahl bestehen aus zwei gusseisernen Hälften, die durch Ringe und Klammern zusammengehalten werden. Man feuert die Oefen mit sehr dichten harten Cokes, die in Stücke von 20 bis 70 Cubikzoll zerschlagen werden. Die umzuschmelzenden Stahlstäbe zerschlägt man in Stücke von 2 bis $2^1/_2$ Zoll Länge, welche aufrecht in den Tiegel gestellt werden, und in kürzere, um die Zwischenräume möglichst gut auszufüllen; doch geschieht das Eintragen erst, nachdem die Tiegel bereits glühend geworden sind. Jeder Tiegel fasst 30 bis 50 Pfd. Stahl. Nach etwa 4 Stunden ist er geschmolzen und wird dann sehr schnell in die erwähnten Formen gegossen. Wegen der hohen Temperatur der Oefen schmelzen die folgenden Ladungen der entleerten Tiegel schon innerhalb drei Stunden, doch sind die Tiegel nach dreimaligem Schmelzen gewöhnlich schon unbrauchbar, während die Oefen mindestens alle Woche einmal ausgebessert werden müssen. Das Gewicht der gewöhnlichen Gussstücke beträgt 20 bis 28 Pfd., doch hat man es neuerdings durch zweckmässige Einrichtungen in Westfalen (Essen, Bochum) dahin gebracht, auch Stücke bis zu mehr als 100 Centner (s. unten) Gewicht giessen zu können. Die rohen Güsse enthalten im Innern oft Höhlungen und Blasen und werden deshalb in starken Schweisshitzen unter Hämmern zu dünneren Stäben ausgezogen. Die ausgedehnteste Entwickelung hat die Gussstahlfabrikation in Westfalen, namentlich durch Krupp[2]) in Essen gefunden, welcher es dahin gebracht hat, fehlerfreie Güsse von Dimensionen zu erzeugen, wie es bis heute kein anderes Werk vermag. Das Geheimniss der Krupp'schen Fabrikation liegt wesentlich in drei Punkten: 1) Zusammensetzung der Beschickung je nach der Grösse der Güsse und zwar desto kohlenstoffreicher, je schwe-

---

[1]) Literatur: Valerius, Stabeisenfabrication, 1845 p. 511. Oesterr. Zeitschr. 1853, p. 29, 86, 173 ff.; 1854, p. 88, 198, 367, 339. — Bergwerksfreund Bd. I, S. 424; Bd. III, S. 151 u. 225.

[2]) Bei der Weltausstellung von 1851 hatte Krupp einen Block Gussstahl geliefert im Gewicht von 4500 Pfund, der durch seine Masse die Bewunderung Aller und den Neid Vieler erregte. Bei der Ausstellung von 1862 sandte Krupp einen Stahlblock von 400 Centner, einen Block von über 4 Fuss Durchmesser und $8^1/_2$ Fuss Höhe. Dieser Block ist unter einem Dampfhammer von über 1000 Centner schwer zerbrochen, und zeigt einen vollkommen gleichmässigen sammtartigen Bruch. Die Schwierigkeit des Transports hinderte allein die Darstellung noch grösserer Gussstahlblöcke. Fe.

rer der Guss; 2) militärische Abrichtung der Arbeiter beim Bedienen der Oefen und beim Giessen, so dass ein Guss in kürzester Zeit aus vielen Tiegeln, welehe jeder nur 60 bis 70 Pfund halten, in ununterbrochenem Strome beendet wird; 3) Anwendung colossaler Hämmer zum Ausrecken der Gussstöcke. Das Rohmaterial zum Kruppschen Gussstahl ist Puddelstahl, der aus Holzkohlenroheisen oder einem Gemenge von diesem mit gutartigem Cokesroheisen dargestellt ist. Da jedoch die Kohlenstoffmenge und Schmelzbarkeit des Puddelstahls sehr verschieden ist, so wird der erforderliche Kohlenstoffgehalt durch einen grösseren oder geringeren Zusatz von Siegen'schem Spiegeleisen (s. S. 992) regulirt. Bei schweren Güssen (Kanonen, Walzen etc.), welche wiederholt geglüht und gehämmert werden müssen, ist der Kohlenstoffgehalt deshalb so gross, weil der Stahl durch Oxydation desselben sonst zu weich werden oder gar schon in Schmiedeeisen übergehen würde. Zum Schutze des Gussstahls gegen Verbrennung im Tiegel wird ein Zusatz von Glas und Borax gegeben, welche eine dünnflüssige Schlackendecke bilden. Zur Erzielung ganzer Güsse kommt es darauf an, dass sich alle Tiegel in gleichmässiger Temperatur befunden und dass das Giessen schnell und ununterbrochen von Statten geht, welchem Zwecke entsprechend die Einrichtungen getroffen sind [1]).

Statt Gussstahl durch einfaches Umschmelzen von schon auf anderem Wege gebildetem Stahl darzustellen, sind in neuerer Zeit mehrere andere Methoden in Anwendung gekommen, die hier wenigstens erwähnt werden müssen, obgleich ihre praktische Bedeutung bislang noch keine sehr grosse ist.

Heath erzeugte Gussstahl dadurch, dass er Eisen, durch Reduction von Rotheisenstein mit Kohle in Tiegeln bereitet, mit Roheisen zusammenschmolz, indem er letzteres in einem Cupolofen umschmilzt und in einem Chamottekasten mit dem weissglühenden Eisen mengt, das sich in dem Roheisen vollständig auflöst; die Stahlbildung erfolgt also hier durch Abgabe von Kohlenstoff seitens des Roheisens an das reducirte Schmiedeeisen.

Ein ähnliches Verfahren, durch Zusammenschmelzen von reinem Spiegeleisen mit Schmiedeeisen hat auch bereits Karsten vor Jahren vorgeschlagen, und soll dasselbe in einigen Gussstahlfabriken Westfalens angewendet werden.

Etwas anders ist das Verfahren von Uchatius [2]), welcher in Flammöfen reines Roheisen mit entkohlenden Substanzen, namentlich Eisenoxyd, Rotheisenstein und Manganoxyd umschmilzt, wobei ein entsprechender Theil des Kohlenstoffes oxydirt und Eisen reducirt wird, so dass ein kohlenstoffärmeres, stahlartiges Metall entsteht, welches durch wiederholtes Erhitzen im Schweissofen vollständig Stahl wird.

---

[1]) Nach einer neueren Mittheilung von Sudre an die Kaiserl. Akademie in Paris (Sitzung vom 8. Dec. 1862) ergiebt sich aus im Grossen angestellten Versuchen, dass Stahl sich in einem Flammofen unter einer Decke von Schlacken ohne grosse Schwierigkeit uud ohne Veränderung zu erleiden schmelzen lässt; man verwendet reine Hohofenschlacken, metallfreies Bruchglas von Flaschen u. dergl.; 600 Kilogr. Stahl von mittlerem Kohlenstoffgehalt liessen sich so in etwa 4 Stunden schmelzen, wobei auf 1 Thl. Stahl 2 Thle. Steinkohlen verbraucht wurden. Die Menge des auf einmal zu schmelzenden Stahls soll sich auf mehrere Tausend Kilogrm. steigern lassen. (Compt. rend. T. LV, 8. Dec. 1862.) Fe.

[2]) London Journ. of arts. Febr. 1859.

Chenot's[1]) Methode, die bereits bei der directen Gewinnung des Schmiedeeisens aus Erzen erwähnt wurde, besteht darin, ganz reine und reiche stark geröstete Eisenerze mit Kohlenpulver in einer aufrecht stehenden ofenartigen von aussen erhitzten Retorte zu metallischem Eisen (Eisenschwamm, *éponge métallique*) zu reduciren, dieses in dem unteren vollständig gegen die atmosphärische Luft abgeschlossenen Raume des Apparates abzukühlen, dann in Formen zu pressen, mit einer kohlehaltigen Substanz, wie Oel, Fett, geschmolzenes Harz, zu tränken und dann in Tiegeln einzuschmelzen. Vor dem Einschmelzen erfolgt bei der sehr innigen Berührung mit dem porösen Eisen durch Cementation eine Stahlbildung, doch ist dieselbe ungleichmässig und das Verfahren, welches bereits an mehreren Orten im Grossen, u. a. zu Couillet in Belgien mit spanischen Brauneisensteinen ausgeführt wurde, scheint wieder aufgegeben zu sein.

Schliesslich ist noch des Bessemer'schen[2]) Verfahrens zu gedenken, das gegenwärtig in Schweden, England und Frankreich im Grossen betrieben wird. Es besteht darin, durch ein Bad von reinem geschmolzenen Roheisen eine grosse Menge von starkgepresstem Winde in zahlreichen Strömen hindurchzutreiben. Hierdurch wird eine theilweise Oxydation aller Bestandtheile des Roheisens, so auch des Kohlenstoffes, und gleichzeitig eine starke Temperaturerhöhung bewirkt, welche so gross ist, dass Massen bis zu 12 Centner Stahl in dem Windofen längere Zeit flüssig erhalten werden können [3]).

Auf die chemischen Vorgänge, welche bei dem Bessemer'schen Processe eintreten, kann man aus Analogie der Reactionen bei dem Schlackenpuddeln (vergl. S. 1063) schliessen. Auch lassen sich drei wesentlich verschiedene Perioden, die leicht zu erkennen sind, unterscheiden, doch haben sie einen viel schnelleren Verlauf, als beim Flammfrischen, und sie greifen theilweise in einander über.

Die erste oder Feinperiode charakterisirt sich durch eine gelbe Flamme und starken Funkenregen, welche aus dem Ofen hervorschlagen. Das geschmolzene graue Roheisen, dessen Graphit mechanisch sehr fein beigemengt ist und das nur rothglühend in den Frischofen gegossen wurde, erhitzt sich sehr schnell unter starkem Funkensprühen bis zur Weisshitze, weil sofort mitten in der Masse eine grosse Menge von Eisen mit hoher Temperatur verbrennt und die erzeugte Wärme an die umgebenden gut leitenden Metalltheilchen abgiebt. Gleichzeitig

---

[1]) Allgem. Berg- und hüttenm. Zeit. 1859, Nr. 33; 1860, Nr. 1; Rev. univers. März 1859; Dingler's Polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 26 u. 30. — [2]) Allgem. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1858, Nr. 19; Revue univers. des mines. 1859, April; Oestr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1860, Nr. 47 u. 48; Dingler's Polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 364; Annal. des mines. [5.] T. XVIII, p. 553.

[3]) Zur Darstellung von Stahl nach diesem Verfahren wendet man in Sheffield grosse Gefässe von Eisenblech an, die inwendig mit feuerfestem Thon ausgeschlagen sind, und welche mit aufgesetztem Deckel die Form einer grossen Retorte mit kurzem Hals haben. In diesen Apparat werden 20 bis 60 Centner flüssiges Roheisen gebracht, während man erhitzte Luft durchbläst. Es zeigen sich die glänzendsten Verbrennungserscheinugen, glänzender wie sie im Kleinen beim Verbrennen von Eisen in reinem Sauerstoffgas erhalten werden. Nach 20 bis 25 Minuten ist das Eisen entkohlt, aber grösstentheils weiches Eisen; man setzt daher jetzt etwas geschmolzenes Spiegeleisen hinzu, und giesst nach dem Mengen aus. 100 Thle. Roheisen sollen etwa 75 Thle. Stahl geben. Dieses Product ist für viele Zwecke brauchbar, aber es ist nöthig, dass das dazu verwendete Roheisen rein genug sei. (Vergl. auch Fremy Compt. rend. T. LIII, p. 301.) Fe.

oxydiren sich, wie beim Feinen, Mangan Silicium Phosphor und Schwefel, die sich mit dem gebildeten Eisenoxydul und dem aus den Ofenwänden entnommenen Material zu einer sehr basischen Garschlacke vereinigen. Diese mengt sich desto inniger mit dem Eisen, je länger das Metallbad von den aufsteigenden Luftströmen durchgerührt wird. Hierbei oxydirt sich schon ein Theil des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd, welches ferner zu Kohlensäure verbrennt, wie die gelbe Farbe der Flamme beweist. Die zweite oder Stahlbildungsperiode erkennt man an der lebhaften Gasentwickelung im Metallbade, an dem heftigen Aufschäumen und Steigen der Masse, an dem schwachen Funkenregen und der blauen Flamme. Sobald sich nämlich der Graphit aufgelöst und sich eine genügende Menge von Gaarschlacke gebildet hat, erfolgt eine heftige Reaction des Eisenoxyduls und des Windes auf den Kohlenstoff, der wie beim Puddeln als Kohlenoxyd in wenigen Minuten in grosser Menge entbunden wird, und in gleichem Verhältnisse Eisen reducirt, das zum Theil von Neuem oxydirt wird. In Folge der starken Sauerstoffabsorption durch den Kohlenstoff ist in dieser Periode kein überschüssiger Sauerstoff in dem Ofen, weshalb die Kohlenoxydgasflamme blau brennt und das Verbrennen des Eisens, der Funkenregen fast ganz aufhört. Zu Ende dieser Periode hat das Eisen seinen Kohlenstoff so weit verloren, dass es Stahl geworden ist, den man nun in geeignete Formen giesst. Setzt man jedoch den Process fort, so beginnt mit dem Verschwinden der blauen und Eintritt einer gelblichweissen Flamme, die Schmiedeeisenbildung, die wieder von stärkerem Funkenregen begleitet ist, während der Rest des Kohlenstoffs durch den Einfluss der Schlacke und des Windes abgeschieden und bei dem herrschenden Luftüberschuss zu Kohlensäure verbrannt wird, wie auch in der ersten Periode. Trotz der durch Reduction des Eisens in der zweiten Periode stattfindenden Temperaturerniedrigung, ist die durch Verbrennen des Eisens und Kohlenstoffs erzeugte Hitze doch so gross, dass das wirklich hämmerbare Schmiedeeisen noch eine Zeitlang flüssig bleibt, was sich nur durch die schnelle Entwickelung und Absorption der Wärme in Mitten der Eisenmasse erklären lässt, wobei stark comprimirter kalter Wind viel energischer wirkt als warmer. Das durch Bessemer's Methode erhaltene Schmiedeeisen ist meist ganz frei von Kohlenstoff und wie sogenanntes verbranntes Eisen, sehr rothbrüchig, was von der Absorption einer kleinen Menge Sauerstoff herzurühren scheint, wenigstens verliert sich die Rothbrüchigkeit, wenn das Eisen nochmals unter Kohlen geglüht wird. *G.*

Eisenschlacken. Die bei den Processen der Darstellung von Kohlenstoffeisen fallenden Schlacken (s. d. vorhergehenden Art. S. 1015) sind geschmolzene Silicate von wesentlich verschiedenartiger Zusammensetzung je nach der Arbeit, bei welcher sie erhalten wurden. Nach den drei oben besprochenen Arten von kohlenstoffhaltendem Eisen, Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl, wollen wir die entsprechenden Schlacken unter drei entsprechende Rubriken bringen.

1. Hohofenschlacken.

Die neben Roheisen beim Hohofenprocess fallenden Schlacken (franz. *scories*, *laitiers*; engl. *slags*) sind wiederholt untersucht, in grösserer Ausdehnung und Anzahl namentlich von Berthier, Karsten, Haus-

mann[1]), Plattner[2]), Rammelsberg[3]), Percy[4]), Scheerer[5]), Méne[6]) u. A. Die Hohofenschlacken sind im Wesentlichen Thonerde- und Kalk-Silicate, sie enthalten meistens nur geringe Mengen Eisenoxydul oder Eisenoxyd, Manganoxydul, Magnesia, geringe Mengen Alkalien, zuweilen etwas Schwefelcalcium, phosphorsaure Salze u. a. m.; ihre quantitative Zusammensetzung wechselt nach der Beschaffenheit der Eisenerze, Qualität und Quantität des Zuschlags, nach der Temperatur und anderen Umständen.

Die Schlacken entsprechen oft der Zusammensetzung $Al_2O_3 . SiO_3 + 3 CaO . SiO_3$, d. i. Singulosilicat (Drittelsilicat der Chemiker), oder der Formel $Al_2O_3\ 3 . SiO_3 + CaO . SiO_3$, d. i. Trisilicat (neutrales Silicat der Chemiker), oder es entspricht die Zusammensetzung mehr den zwischen beiden liegenden Verhältnissen; nach Plattner's Angabe entsprechen die Schlacken der Cokeshohöfen mehr dem Singulosilicat, die von Holzkohlenhohöfen mehr den Bi- und Trisilicaten. Zuweilen sollen Schlacken arm an Kieselsäure und reich an Basen der empirischen Formel $4 CaO + 2 Al_2O_3 + SiO_3$ entsprechen, worin man dann die Thonerde als Säure anzusehen hätte, so dass diese Verbindung wäre $= CaO . SiO_3 + 3 CaO . 2 Al_2O_3$.

Mène zieht aus einer grösseren Reihe von Analysen den Schluss, dass alle Hohofenschlacken bestimmte chemische Verbindungen sind; es ist aber wohl nicht zu bestreiten, dass bei vielen Schlacken ähnlich wie beim Glas mehrere Verbindungen mit einander gemengt sein können, daher die empirischen Resultate der Analyse sich doch nicht immer durch einfache Äquivalentverhältnisse ausdrücken lassen. Die Berechnung einer grösseren Anzahl von Hohofenschlacken gab Mène auf 3 At. Sauerstoff in der Kieselsäure, 2,6 bis 4,3 At. Sauerstoff in den Basen (Kalk und Thonerde) an; oder auf 2 At. Kieselsäure fanden sich neben 1 At. Thonerde 2, 3, 4 oder 5 At. Kalk; oder auf 3 At. Kieselsäure und 1 At. Thonerde 3, 5, 7 oder 9 At. Kalk; endlich auf 4 At. Kieselsäure und 1 At. Thonerde 5 At. Kalk. Besonders hänfig findet sich noch die empirische Zusammensetzung $2 SiO_3 + Al_2O_3 + 3 CaO$, entsprechend $Al_2O_3 . SiO_3 + 3 CaO . SiO_3$; d. i. Drittelsaures Salz oder das Singulosilicat der Hüttenleute.

Die Eisenhohofenschlacken sind zum Theil mehr oder weniger deutlich krystallinisch, häufig zeigen sie keine krystallinische Textur und sind mehr oder weniger glasartig. Die Bildung von Krystallen scheint ausser von der Zusammensetzung der Schlacken auch davon abzuhängen, dass die Masse im Inneren langsam erkaltet, und dass hier Höhlungen entstehen, in welchen sich die Krystalle ausbilden können. Hausmann unterscheidet der Form und Zusammensetzung nach sieben Arten Krystallbildungen[7]) bei den Schlacken: 1. Augitsubstanz: Formel $3 RO + 2 (SiO_3, Al_2O_3)$; 2. Gehlenitsubstanz: $3 Al_2O_3 . SiO_3 + 3 (3 RO . SiO_3)$ oder $2 Al_2O_3 . SiO_3 + 2 (3 RO . SiO_3)$. 3. Humboldtilithsubstanz: $Al_2O_3 . SiO_3 + 2 RO . SiO_3$. 4. Feldspathsubstanz: $Al_2O_3 . 3 SiO_3 + RO . SiO_3$. 5. Peridotsubstanz: $3 RO . SiO_3$, bildet sich zuweilen bei Blauöfen und Hohöfen, besonders bei der Stahl- und Stabeisenfabrikation.

---

[1]) Studien des Götting. Vereins, Bd. VI, (1854), S. 323. — [2]) Bergm. u. hüttenm. Zeitung 1855, S. 159. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 96. — [4]) Repert of the 16 Meet. of the Brit. Assoc. for advancm. of science p. 381. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 79. [6]) — Compt rend. de l'acad T. LIV, p. 214. — [7]) Vergl. Kerl, Metallurg. Hüttenkunde Bd. I, S. 309.

6. Beryllsubstanz: $Al_2O_3 . 2 SiO_3 + 3 RO . 2 SiO_3$. 7. Chytophyllitsubstanz nennt Hausmann endlich eine Verbindung $RO . (SiO_3, Al_2O_3)$, welche keinem natürlichen Mineral entspricht, aber sich öfter als Schlacke findet, so am Harz (s. Tab. No. 25, S. 1089), in Nassau, so wie auf der Concordienhütte bei Coblenz (Sandberger[1]).

Nach Scheerer zeigen sich bei den Schlacken hauptsächlich nachstehende Fälle: 1. die Augitsubstanz: $3 RO . 2 SiO_3$, zeigt äussere und innere Augitform, oder äussere Augitform mit innerer heteroaxer paramorpher Structur. Oder es zeigt 2. die Amphibolsubstanz $RO . SiO_3 + 3 RO . 2 SiO_3$, oder $3 (RO . SiO_3) + 3 RO . 2 SiO_3$ äussere und innere Augitform. Oder 3. die Amphibolsubstanz $6 (RO . SiO_3) + 3 RO . 2 SiO_3$, oder $9 (RO . SiO_3) + 3 RO . 2 SiO_3$ zeigt äussere und wahrscheinlich auch innere Amphibolform, oder äussere Augit- und wahrscheinlich innere Amphibolform.

Die Schlacken sind zuweilen fasrig oder strahlig krystallinisch. Die nicht krystallinischen Schlacken sind porcellan- oder steinartig, häufig glasartig, zuweilen porphyrartig. Glasartige Schlacken kommen besonders häufig vor, sie werden beim langsamen Erkalten oft steinartig oder krystallinisch; zuweilen scheiden sich auch Krystalle in der glasartigen Masse aus.

Manche Schlacken werden als variolitartig bezeichnet, wenn sphärische oder kugelförmige Theile sich in einer verschiedenartigen Grundmasse abgeschieden haben. Einige Schlacken sind blasig oder schaumig; sie entstehen zum Theil schon im Hohofen selbst durch Einwirkung der Gase oder der Gebläseluft, oder durch Wasserdämpfe; sie bilden sich leicht wenn die glühende Schlacke mit Wasser übergossen wird. Zuweilen ist die Schlacke fadig oder haarförmig, sie besteht dann aus kleinen bald kürzeren bald längeren Fäden oder mikroskopischen Röhrchen.

Die Hohofenschlacken haben sehr verschiedene Farben. Die durch Ablöschen mit Wasser erhaltenen porösen Schlacken sind zuweilen weiss, die steinartigen sind weisslich gelb, grünbraun, meistens unrein. Die glasigen Schlacken erscheinen in grösseren Massen oft grünlich oder braun, in dünnen Massen scheinen sie schwach gefärbt. Zuweilen zeigt sich bei den Schlacken eine schöne blaue Farbe, welche vielleicht von einem dem Ultramarin ähnlichen Körper herrührt, zu dessen Bildung die nöthigen Bestandtheile wenigstens vorhanden sind. Bei einigen Schlacken zeigt sich die Farbe nicht durch die ganze Masse, sondern nur bei auffallendem Licht, sie geben ein weisses oder hellgrünes Pulver; die Farbe ist, nach Fournet, hier nur Folge der eigenthümlichen physikalischen Beschaffenheit der Schlackenoberfläche.

Nur die glasartigen Schlacken zeigen lebhaften Glanz, sie sind durchscheinend und in dünnen Schichten selbst durchsichtig. Die Hohofenschlacken sind schmelzbar; nach Plattner sind die Doppelsilicate von Thonerde und Kalk leichter schmelzbar als jedes der Silicate für sich; am leichtschmelzbarsten werden die Silicate: $2 (Al_2O_3 . SiO_3) + 3 CaO . SiO_3$ (bei 1918° C.) und $2 (Al_2O_3 . 2 SiO_3) + 3 CaO . 2 SiO_3$ (bei 1950° C.) angegeben. Nach Bodemann ist das Silicat $Al_2O_3 . 2 SiO_3 + 3 CaO . 2 SiO_3$ am leichtesten schmelzbar. Manche Metalloxyde, wie Manganoxydul oder Eisenoxydul, dann ein Gehalt an Kali, an Schwefelalkali-

[1]) Jahresber. von Liebig und Wöhler 1851, S. 768.

metall oder an Flussspath macht die Schlacken leicht schmelzbarer [1]). Nach Plattner liegt der Schmelzpunkt der schon gebildeten Schlacke merkbar niedriger als die Temperatur, bei welcher sie sich bildete.

Viele Hohofenschlacken, besonders die basenreicheren, werden auf nassem Wege durch starke Säuren zersetzt, namentlich durch Salzsäure, indem die Basen sich unter Zurücklassung von meistens gallertartiger Kieselsäure lösen. Auch starke Alkalien in Lösung zerlegen zum Theil die Schlacken; manche werden fein gepulvert durch Kalkhydrat unter Vermittelung von Wasser aufgeschlossen; hierauf beruht die Anwendung mancher Hohofenschlacken als Cement, d. i. als Zuschläge zu gebranntem fetten Kalk zur Darstellung von hydraulischem Mörtel (s. Bd. II, 2, S. 859). Man hat ausserdem vorgeschlagen die Hohofenschlacken zum Düngen, zur Darstellung von Bausteinen, zur Gewinnung von Alaun u. dergl. zu verwenden; eine ausgedehntere Benutzung findet aber wohl nirgends statt [2]).

Wir geben in nachstehender Tabelle beispielsweise eine Reihe von verschiedenartigen Hohofenschlacken; ein weiteres Eingehen auf diese für den Hüttenmann so wichtige Materie ist hier nicht möglich.

a. Krystallisirte Schlacke.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Specif. Gew.	2,89	3,1	2,9	2,92	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure .	48,2	54,7	38,1	37,9	39,5	42,1	28,3	53,4	55,7	50,9	51,7	45,5
Thonerde . .	8,4	1,5	14,1	13,0	15,1	12,9	24,2	5,1	13,9	7,0	5,1	7,1
Eisenoxydul .	1,0	0,1	1,3	0,9	2,0	4,9	0,3	0,9	2,1	2,0	0,5	2,2
Manganoxydul	2,2	1,6	0,4	2,8	2,9	2,2	0,1	1,4	2,5	4,1	2,4	2,3
Kalk	37,7	23,5	35,7	31,4	32,5	32,5	40,1	30,7	22,2	26,8	25,7	34,2
Magnesia . .	0,7	15,4	7,6	7,2	3,5	1,0	2,8	9,5	2,1	10,5	12,1	6,3
Alkalien . .	0,7	3,1	1,8	2,6	1,0	2,7	0,6	—	1,8	—	0,2	—
Schwefelcalcium . . .	0,8	—	0,8	3,6	2,1	1,0	3,4	—	—	—	1,6	0,9

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Specif. Gew.	—	—	—	—	2,75	2,71	2,75	2,72	2,87	—	2,35	2,60
Kieselsäure .	45,6	41,3	39,1	40,9	49,9	43,0	48,6	55,8	32,2	42,7	66,2	44,6
Thonerde . .	11,9	13,5	18,4	18,9	8,1	11,6	10,3	15,3	27,8	9,1	10,4	17,0
Eisenoxydul .	1,0	6,5	1,3	1,6	3,2	4,0	4,3	—	—	2,8	1,9	6,4
Manganoxydul	0,9	—	1,2	1,3	5,3	1,0	2,9	—	2,7	4,6	0,1	2,5
Kalk	38,2	36,7	38,1	35,1	33,1	38,3	32,7	29,2	17,3	38,2	21,0	21,0
Magnesia . .	—	1,4	—	—	0,9	2,1	1,2	—	5,6	0,7	—	7,0
Alkalien . .	—	2,0	1,5	1,2	—	—	—	—	14,4	0,4	—	0,7
Schwefelcalcium . . .	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Im Allgemeinen sind die basenreicheren Sub- und Singulosilicate leichter schmelzbar, als die Bi- und Trisilicate. — [2]) In neuerer Zeit hat man die glühenden Schlacken in Töpfe gefüllt zum Heizen von Wohngebäuden benutzt.

	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Specif. Gew.	2,94	2,96	3,00	2,93	2,93	2,69	2,97	2,99	—	—	—	—
Kieselsäure .	54,9	33,0	44,8	33,2	37,2	41,0	41,0	38,0	38,8	47,0	43,6	45,0
Thonerde . .	5,0	20,0	17,2	20,3	19,6	19,3	20,7	17,0	15,2	7,8	9,3	8,0
Eisenoxydul .	20,7	1,0	1,5	1,5	0,2	3,2	0,7	0,3	4,4	0,4	1,7	0,3
Manganoxydul	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,9	16,9	2,1
Kalk	20,3	45,6	36,0	44,0	42,5	36,2	36,1	43,9	37,0	40,0	26,5	43,0
Magnesia . .	—	—	—	—	—	—	—	—	3,2	1,2	0,8	0,8
Alkalien . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelcalcium	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Specif. Gew.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure .	55,7	39,6	43,4	45,0	40,3	43,2	28,3	44,0	53,0	59,2	45,4	37,6
Thonerde . .	13,9	12,6	12,2	15,8	14,0	12,0	24,2	8,0	6,0	14,7	1,8	12,8
Eisenoxydul .	2,1 }	} 4,3	11,0	3,1	1,6	4,2	0,3	5,7	4,9	2,1	} 0,2	{ 3,9
Manganoxydul	2,5 }		5,8	—	1,9	—	0,1	—	—	1,0		{ 2,6
Kalk	22,2	42,8	18,1	30,8	35,0	35,2	40,1	38,5	36,0	21,1	50,0	33,4
Magnesia . .	2,1	—	4,5	3,8	5,7	4,0	2,8	1,3	—	1,3	1,2	6,6
Alkalien . .	—	—	—	—	—	—	0,6	—	—	—	—	1,9
Schwefelcalcium . . .	—	—	4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Specif. Gew.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure .	40,6	38,5	48,4	52,8	40,9	44,4	50,8	54,5	53,0	40,4	37,8	57,0
Thonerde .	16,8 }	} 3,1	6,6	3,4	10,6	10,9	3,3	16,5	1,0	16,8	2,1	10,6
Eisenoxydul .	10,4 }		0,06	1,4	6,5 }	} 12,0	17,6 }	{ 10,5	10,0	21,0	21,5	6,8
Manganoxydul	—	11,2	33,9	26,2	9,4 }			{ —	10,0	0,8	29,2	5,4
Kalk	32,2	29,9	—	5,6	15,3	22,3	20,4	16,3	15,0	27,2	—	5,6
Magnesia . .	—	9,2	10,2	9,0	5,5	8,4	8,5	1,3	8,0	1,2	8,6	13,8
Alkalien . .	—	7,9[1])	—	—	—	—	—	2,6	—	—	—	—
Schwefelcalcium . . .	—	—	—	—	1,8	—	—	—	—	—	—	—

	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Specif. Gew.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure .	71,0	45,4	53,5	54,7	27,5	31,1	70,1	49,0	50,3	56,3	58,9	35,6
Thonerde . .	2,5	4,6	18,1	21,4	25,8	8,9	6,2	17,8	18,8	21,2	11,3	11,3
Eisenoxydul .	5,0	1,8	20,1	6,5	0,9	1,0	1,4	3,7	10,9	5,6	8,8	3,2
Manganoxydul	6,5	33,4	6,5	—	3,6	4,4	1,4	—	—	—	0,2	24,5
Kalk	7,2	4,2	0,3	18,4	25,5	14,1[2])	19,7	20,4	16,1	17,2	18,6	21,5
Magnesia . .	5,2	8,6	1,2	0,7	0,4	34,2	0,7	6,3	0,5	0,3	0,3	0,8
Alkalien . .	—	—	—	1,5	9,6[2])	9,0[2])	—	—	2,4	2,0	—	—
Schwefelcalcium . . .	—	—	—	—	6,7[3])	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Baryt. — [2]) Kupferoxyd. — [3]) Schwefel.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Kieselsäure . . .	31,1	38,5	32,3	32,4	28,0	17,2	8,1	17,4	22,7	13,7	27,6
Eisenoxydul . . .	67,2	44,5	62,0	60,2	61,2	61,3	68,2	58,2	61,3	73,2	61,2
Manganoxydul . .	—	11,1	2,6	2,4	6,7	0,5	5,5	7,2	3,6	—	—
Kalk	—	3,1	—	0,9	0,9	2,7	4,4	7,3	3,4	—	—
Magnesia	0,6	—	1,4	1,0	2,4	0,1	2,7	3,5	0,7	—	—
Alkalien	—	—	0,3	2,0	Spur	—	0,8	1,2	—	—	—
Thonerde	—	3,1	—	—	0,2	0,2	0,1	0,2	7,3	—	4,0
Phosphorsäure . .	—	—	—	—	—	16,5	0,1	0,1	—	—	7,2
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	8,7	5,5	—	13,0	—

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Kieselsäure . . .	7,6	12,1	21,0	10,5	19,1	5,6	13,9	29,6	23,8	36,8	42,4
Eisenoxydul . . .	82,1	84,3	75,5	84,8	65,1	85,5	82,9	48,4	39,8	61,0	52,0
Manganoxydul . .	6,8	2,8	—	1,7	3,7	0,05	—	1,1	6,2	—	—
Kalk	—	0,1	—	—	—	2,4	—	0,5	0,3	—	—
Magnesia	2,8	1,0	—	—	—	—	—	0,3	0,2	—	—
Alkalien	—	—	—	—	—	—	—	1,6[1]	0,6[1]	—	—
Thonerde	1,1	0,1	3,5	3,0	1,2	0,1	—	1,3	0,9	1,5	3,3
Phosphorsäure . .	—	—	—	—	—	4,7	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	10,0	—	—	17,1	23,7	—	—

	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Kieselsäure . . .	46,1	8,9	9,9	18,4	18,6	8,9	18,4	18,6	35,1	33,5	34,0
Eisenoxydul . . .	45,0	60,5	65,9	65,1	76,5	60,5	65,0	76,5	60,0	65,8	55,3
Manganoxydul . .	1,9	—	—	—	—	—	—	—	—	0,7	—
Kalk	1,0	13,2	16,7	5,2	1,2	13,2	5,1	1,2	—	—	0,3
Magnesia	2,0	7,4	7,3	4,9	1,2	7,4	4,9	1,1	—	—	—
Alkalien	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Thonerde	3,0	9,9	3,2	6,0	2,5	9,9	6,0	2,5	4,9	—	—
Phosphorsäure . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,5

	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
Kieselsäure	30,3	41,4	23,0	19,0	8,0	29,3	21,0	19,1	13,3	9,2
Eisenoxydul	60,8	51,3	45,0	51,5	80,0	40,4	70,2	69,9	76,8	84,4
Manganoxydul	—	—	29,0	10,5	3,5	10,0	3,5	3,8	1,7	2,3
Kalk	—	—	2,0	17,0	7,0	14,3	4,3	—	} 4,9	1,4
Magnesia	0,5	0,4	1,0	1,0	0,5	1,0	0,5	—	}	3,0
Alkalien	1,2	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—
Thonerde	10,1	8,0	1,0	1,0	0,5	1,0	0,5	1,2	2,1	1,9
Phosphorsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—	4,1	—	—

Nro. 1. Krystallisirte Hohofenschlacken von der Sayner Hütte; hexagonale Tafeln oder Prismen, gelblich oder lauchgrün ($Al_2O_3 . SiO_3$) + 3 ($3 RO . SiO_3$). (Schnabel [2]).

Nro. 2. Krystallisirte Hohofenschlacke von Gammelbo in Westmannland, in Krystallform und Zusammensetzung mehr mit dem Diopsid

[1]) Schwefeleissen Fe S. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 158.

übereinstimmend; wird Thonerde als Kieselsäure vertretend angenommen, so berechnet sich die Formel 3 $RO.2SiO_3$ (Hausmann [1]).

Nro. 3. Hohofenschlacke von Dudley; Nro. 4 von Russelhall; Nro. 5 von Wednesbury bei Tipton; Nro. 6 von Charleroi. Diese Schlacken sind tetragonal, sie haben die Zusammensetzung $(Al_2O_3 . SiO_3) + 2(3RO . SiO_3)$. Sie werden durch Salzsäure zersetzt (Percy und Forbes).

Nro. 7. Hohofenschlacke von Oldbury, weisse durchsichtige tetragonale Tafeln von der Zusammensetzung des Gehlenit: $3Al_2O_3 . SiO_3 + 3(3CaO . SiO_3)$ (Percy u. Forbes).

Nro. 8. Hohofenschlacke von Olsberg in Westphalen, in feinen monoklinometrischen Prismen und in strahligen Massen, unlöslich in Salzsäure, in der Zusammensetzung manchen Augiten ähnlich.

Nro. 9. Hohenofenschlacke von Seraing, in Salzsäure unlöslich (Percy und Forbes).

Nro. 10 und 11. Hohofenschlacken von Russkberg im Banater Grenzbezirk (sie bildeten sich in Blasenräumen in glasartigen Schlacken), welche nach Scheerer [2]) der Zusammensetzung nach dem Amphibol $3R_2O_3 . 2SiO_3 + RO . SiO_3$ angehören, aber die Form des Augits haben; sie sind grün glasglänzend körnig krystallinisch, augitisch spaltbar.

Nro. 12. Gleiche Hohofenschlacke wie die Nro. 10 und 11, nur hat sie die Zusammensetzung des Augits $3RO . 2SiO_3$ (Scheerer).

Nro. 13. Schlacken vom Umschmelzen des Roheisens mit Kalk in einem Cupolofen (Forbes).

Nro. 14. Strahlig krystallinische Hohofenschlacken von der Concordienhütte bei Coblenz.

Nro. 15 und 16. Deutlich krystallisirte Schlacken von einem Cokeshohofen in Gaislautern bei Saarbrücken.

Nro. 17, 18 und 19 sind krystallinische Schlacken, welche nach Hausmann [3]), wenn man Thonerde als Kieselsäure vertretend ansieht, in der Zusammensetzung wesentlich mit der Hornblende übereinkommt; er nennt sie Chytostilbilt; Nro. 17 ist strahlige fahlgraue Schlacke von der Concordienhütte bei Coblenz; Nro. 18 strahlig, blaugrau, von Gaislautern bei Saarbrücken; Nro. 19 strahlig grünlichgrau von der Königshütte in Schlesien.

Nro. 20. Krystallisirte Hohofenschlacke vom Harz, von Koch als Kieselschmelz früher bezeichnet; sie hat die Zusammensetzung des Berylls, so aber, dass Beryllerde durch Kalk vertreten ist, $Al_2O_3 . 2SiO_3 + 3CaO . 2SiO_3$; die Schlacke stimmt auch in der Krystallform mit dem Beryll überein, und bildet weisse oder graue durchscheinende Kryställchen (Hausmann [4]).

Nro. 21. Eine krystallinische Hohofenschlacke von Holzhausen bei Homberg, $Al_2O_3 . 2SiO_3 + 2(3RO.SiO_3)$; als künstlicher Gehlenit von Hausmann bezeichnet; bildet perlgraue gerade rechtwinklige vierseitige Prismen.

Nro. 22. Schlacke von einem Cokeshohofen von Ougrée bei Lüttich, sie hat die Form des Pyroxens, und wenn man Thonerde als Kie-

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 220. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 79. — [3]) Nachrichten der Univ. u. d. Gesellsch. der Wissenschaften in Göttingen 1856, Nro. 12; Jahresber. 1856, S. 842. — [4]) Studien d. Gött. Vereins berg. Freunde 1854.

selsäure vertretend annimmt, so entspricht die Zusammensetzung der Pyroxenformel (Hausmann).

Nr. 23. Eine in dünnen weissen glasglänzenden wie es scheint rechtwinklig spaltbaren Prismen krystallisirende Schlacke von Veckernhagen (Hausmann).

Nr. 24. Eine in Formen des quadratischen Systems krystallisirende grünlichgraue Hohofenschlacke von der Teichhütte bei Gittelde am Harz, welche nahezu der Formel $2\,Al_2O_3 . 3\,SiO_3 + 3\,(3\,RO . SiO_3)$ entspricht (Gerding[1]).

Nr. 25. Eine durch ihr grobblätteriges Gefüge ausgezeichnete Schlacke von Harzer Hütten; die Zusammensetzung entspricht der Formel $RO . R_2O_3$, wenn Kieselsäure und Thonerde zusammengenommen werden; grau ins blaue, glasglänzend; Hausmann bezeichnet sie als Chytophyllit (Blätterschmelz).

b. Nicht krystallinische Schlaken.

Die folgenden Schlaken Nro. 26 bis 49 (S. 1089) sind von Cokes- und Steinkohlenhohöfen.

Nr. 26. Dichte graublaue Schlacke von Givors; Formel: $Al_2O_3 . SiO_3 + 5\,CaO . SiO_3$. Nr. 27. Schwarze glasige Schlacke von Pouzin, $Al_2O_3 . SiO_3 + 2\,CaO . SiO_3$. Nr. 28. Eine ähnliche von Terrenoire (Loire), $Al_2O_3 . SiO_3 + 7\,CaO . 2\,SiO_3$.

Nr. 29. Dichte blaugraue Schlacke von Pont-Evêque; $Al_2O_3 . SiO_3 + 7\,CaO . 2\,SiO_3$. Nr. 30. Schwarze glasige Schlacke von Creuzot; Formel: $Al_2O_3 . SiO_3 + 3\,CaO . SiO_3$.

Nr. 31. Graue dichte Schlacke von Maisonneuve (Cote d'or); Formel: $Al_2O_3 . SiO_3 + 3\,CaO . 2\,SiO_3$. Nr. 32. Dichte weisse Schlacke von Dundivan in England; Formel: $Al_2O_3 . SiO_3 + 9\,CaO . 2\,SiO_3$.

Die Analysen der Schlacken Nr. 25 bis 31 sind von Mène[2]).

Nr. 33, 34 und 35 sind Gaarschlacken von weissem Roheisen; Nr. 33 von St. Etienne, nach Berthier; Nr. 34 von Seraing, nach Coste und Schmidt; Nr. 35 von der Heinrichshütte bei Lobenstein, nach Ebermayer.

Nr. 36 bis 46 sind Gaarschlacken von grauem Roheisen. Nr. 36 und 37 von Seraing, nach Coste und Forbes; Nr. 38 von der Königshütte in Schlesien, nach Karsten; Nr. 39 aus dem Siegenschen, nach Hochmuth; Nr. 40 von Charleroi, nach Berthier; Nr. 41 von Merthyr-Tydvil; Nr. 42 von Dowles; Nr. 43 von Dawes; Nr. 44 und 45 Schlacken von Alais, nach Garnier; ersteres bei Cokes und kalter Luft, letzteres bei $^4/_5$ Cokes $^1/_5$ Holzkohle und heisser Luft gefallen. Nro. 46 von der Heinrichshütte bei Lobenstein.

Nro. 47 bis 49 sind Rohschlacken: Nro. 47 von Seraing (bei Frischroheisen gefallen), Nro. 48 und 49 von Dudley, nach Berthier.

Nro. 50 bis 71. Schlacken aus Holzkohlenöfen, und zwar Nro. 50 bis Nro. 62 solche bei weissem Roheisen, Nro. 63 bis 71 bei grauem Roheisen gefallen.

Nro. 50 bis 55. Schlacken vom Gaargang. Nro. 50. Glasige Blauofenschlacken von Louisenthal, nach Credner; Nro. 51, 52 und 53 Schlacken aus dem Siegenschen, nach Kersten, Berthier und

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 40. — [2]) Compt. rend. T. LIV, p. 214.

Hochmuth; Nro. 54 und 55 Schlacken beim Verschmelzen von Spatheisenstein mit Kalkzuschlag erhalten aus Steyermark, nach Guenyveau und Mrazek; Nro. 56 Dunkelgrüne schaumige Schlacken vom Rohgang von Wasseralfingen nach Vogtenberger und Warth.

Nro. 57 bis 60 sind Schlacken von Rohgang. Nro. 57 schwarze blasige leichte Rohschlacke von St. Helena in Savoyen aus Spatheisenstein, und Nro. 58 Rohschlacke aus der Normandie aus Spatheisenstein, beide nach Berthier; Nro. 59 Rohschlacke aus dem Siegenschen, nach Karsten, und Nro. 60 dieselbe nach Berthier.

Nro. 61. Gelblich graue nicht vollständig verglaste poröse Schlacke von übergaarem Gang von St. Helena in Savoyen. Nro. 62 blasige hellölgrüne Schlacke, mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelnd, aus dem Siegenschen, beide nach Berthier.

Nro. 63. Glasartige Schlacke bei gaarem grauen Roheisen gefallen von Wasseralfingen. Nro. 64 steinartige Schlacke vom Normalgang; ebendaher nach Vogtenberger und Warth.

Nro. 65. Bimssteinschlacke von der Concordienhütte bei Coblenz nach Rammelsberg, und Nro. 66. Schlacke von Ekersholm in Småland aus Magneteisenstein, nach Zachrisson. Nro. 67. Von Peitz in der Neumark aus Raseneisenstein, nach Karsten. Nro. 68. Gaarschlacke von Abentheuerhütte im Hundsrück, nach Rhode. Nr. 69. Schlacke bei spitzigem Eisen, und Nro. 70 bei scharfem Eisen gefallen in Wasseralfingen nach Vogtenberger und Warth. Nro. 71. Graue Schlacken von der Steinrenner Hütte vom spitzen Ofengange. Nro. 72. vom Mägdesprung am Harz, nach Bodemann.

2) Frischschlacken.

Bei der Gewinnung von Schmiedeeisen durch Frischen in Herden wie in Flammöfen werden Schlacken erhalten, die Herdfrischschlacken und die Puddelschlacken. Diese Schlacken enthalten wesentlich Eisenoxydulsilicate, und sind daher schwarz gefärbt. Die beim Frischen erhaltenen Rohschlacken (s. S. 1055) bestehen hauptsächlich aus kieselsaurem Eisenoxydul; ihre Zusammensetzung entspricht häufig der Formel $3\,FeO\,.\,SiO_3$, d. i. Eindrittelsaures Salz oder Singulosilicat (s. S. 1086). Bei siliciumreichem Roheisen bilden sich auch wohl kieselreichere Schlacken, $9\,FeO\,.\,4\,SiO_3$, d. i. $2\,(3\,FeO\,.\,SiO_3) + 3\,FeO\,.\,2\,SiO_3$. Die Schlacken enthalten ausserdem Manganoxydul, wenn das Roheisen Mangan enthält, oft Eisenoxyd; ferner geringe Mengen Kalk, Magnesia, Alkalien, Thonerde, Phosphorsäure und Schwefelsäure. Aehnliche Zusammensetzung wie die Rohschlacke hat die Schlacke aus Feineisenfeuern (S. 1089). Die Gaarschlacken der Frischfeuer (S. 1055) sind ein sehr basisches Eisenoxydulsilicat, $3\,FeO\,.\,SiO_3$ mit $6\,FeO\,.\,SiO_3$ enthaltend (zum Theil eingemengtes Magneteisen) d. i. die Formel des Chrysoliths; dessen Krystallform diese Schlacken auch zuweilen zeigen.

Nro. 1 bis 8 (Tabelle S. 1090) sind Rohschlacken: Nro 1 Schwedische Schlacken, nach Mitscherlich; Nro. 2 dieselbe nach Karsten; Nro. 3 Schlacke von Gittelde am Harz, nach Walchner; Nro. 4 Schlacke aus Harzer Frischfeuern, nach Metzger; Nro. 5 Schlacke von Rybnik in Schlesien, nach Karsten; Nro. 6 Schlacke vom Verfrischen eines (5,5 Proc.) Phosphor haltenden Roheisens von Torgelow

in Pommern nach Berthier. Widtermann[1]) hat die bei der sogenannten Frischerei am Schwallboden mit grossluckigem Floss von dem Hohofen zu Eisenerz erhaltene Frischschlacke bei gaarem Gang Nro. 7 und bei übergaarem Gang Nro. 8 untersucht.

Die Schlacken von Feineisenfeuern sind Nro. 9 von Bromford bei Birmingham nach Percy; Nro. 10 von Stourbridge, nach Rammelsberg (die Zusammensetzung entspricht der Formel $2\,(6\,FeO\,.\,SiO_3) + FeO\,.\,F_2O_3$); Nro. 11 von Dudley bei Birmingham, nach Berthier.

Nro. 12 bis 18 sind Gaarschlacken Nro. 12 sehr gaare Gaarschlacke, nach Sefström; Nro. 13 Gaarschlacke bei demselben Frischen wie Rohschlacke Nro. 5 erhalten, nach Karsten; Nro. 14, 15 und 16 Harzer Gaarschlacken, nach Metzger, Lampadius und Wiegand; Nro. 17 Gaarschlacke von Torgelow (wie Rohschlacke Nro. 6), nach Berthier; Nro. 18 Gaarschlacke von der schwedischen Wallonschmiede, nach Winkler.

Puddelschlacken.

Nro. 19 bis 30 (S. 1090) sind Schlacken aus Puddelöfen. Nro. 19 u. 20 rhombische Krystalle mit den Winkeln des Chrysoliths; Nro. 19 von 4,080 specifischem Gewicht; Nro. 20 von 4,188 specifischem Gewicht, von Bloomfield bei Tipton, nach Percy; Nro. 21 und 22 dichte und krystallinische Puddelschlacke, nach Berthier; Nro. 23 Puddelschlacke von Kkebo in Schweden, nach Sefström; Nro. 24 und 25 Krystallisirte Puddelschlacke; Nro. 26 und 27 Schlacke vom festen Schlackenboden, nach Leonhardt; Nro. 28 bis 30 Schlacken von Schlackenpuddeln zu Rostock im Bezirk Rackonitz, nach Feistmantl, und zwar Nro. 28 Krystalle aus Blasenräumen an der obersten Stelle des Schlackenherdes; Nro. 29 fester Schlackenboden darunter, und Nro. 30 Schlackenboden, wie er während der Arbeit im flüssigen Zustande war.

Mène hat in neuester Zeit eine Reihe von Analysen von Frischschlacken gemacht, die demnächst veröffentlicht werden sollen.

Schweissofenschlacken.

Nro. 31 (S. 1090) Schweissofenschlacke von Althütten in Böhmen; Nro. 32 krystallisirte Schweissofenschlacke aus Schweden, nach Dagendt; Nro. 33 grobblättrig krystallinische Schweissofenschlacke von Wasseralfingen, nach Rammelsberg von der Formel $6\,(2\,FeO\,.\,SiO_3) + FeO\,.\,Fe_2O_3$. Nro. 34 und 35 ist krystallinische Schweissofenschlacke. Nro. 34 von Gaislautern bei Saarbrücken, Nro. 35 von Wasseralfingen; die erstere entspricht der Formel: $6\,(3\,RO\,.\,SiO_3) + 2\,Al_2O_3\,.\,SiO_3$ (oder $2\,RO\,.\,RO_3$, wenn Kieselsäure und Thonerde beide als Säuren (RO_3) angesehen werden). Die Schlacke Nro. 35 entspricht der Formel: $Al_2O_3\,.\,3\,SiO_3 + 3\,(RO\,.\,RO_3)$, sie enthält also neutrale Silicate.

Die Frischschlacken wie auch die Schweissofenschlacken sind so reich an Eisen, dass man sie in neuerer Zeit vielfach bei dem Hohofenprocess zur Gewinnung von Roheisen mit benutzt (s. S. 1006); früher wurden sie auch hin und wieder zur Gewinnung von Eisenvitriol benutzt, indem sie beim Behandeln mit Schwefelsäure an diese etwas Eisen abgeben.

[1]) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt 1833 Nro. 3.

3) Rohstahlschlacken.

Die beim Rohstahlfrischen fallende Schlacke ist wie die Frischschlacke wesentlich Eisenoxydulsilicat. Nro. 36 bis 38 (S. 1090) ist solche Schlacke von Allevard, nach Berthier; Nro. 36 beim Einschmelzen, Nro. 37 und 38 während des Frischens gefallen; Nro. 39 und 40 solche Schlacken von Rives-de-Gier bei St. Etienne, nach Berthier; Nro. 41 von der Solinger Hütte, nach Lampadius; Nro. 42 und 43 von Schishyttan aus verschiedenen Perioden des Frischens, nach Fellin.

Fe.

Alphabetisches Register.

C.

D.

Verzeichniss

der Druckfehler in der dritten Abtheilung des zweiten Bandes.

Seite	Zeile			
Seite 131	Zeile 8	von unten		sollen die Worte „mit Sicherheit“ wegfallen.
„ —	„ 7	„	„	soll hinter „des Glycerids dieser Säure“ zugesetzt werden: mit Sicherheit.
„ 194	„ 9	„	„	lies ĦO statt HO.
„ 199	„ 11	„	oben	„ Chlorwasserstoff-Copaivaöl oder Copahilen statt Chlorwasserstoff, Copaivaöl oder Copahilen.
„ 257	„ 18	„	„	lies S. 259 statt S. 2.
„ 258	„ 23	„	„	„ S. 259 „ S. 2.
„ 265	„ 11	„	„	setze hinter „Erdöl von Burmah“ die Worte: oder Rangoon-Theer.

„ 924 Mitte der Seite unter 6) lies $3\,(Fe_2\,O_3\,.\,3\,C_4\,\text{Ħ}_3\,O_3) + 2\,Fe_2\,\text{Ȼ}l_3 + (Fe_2\,O_3\,.\,\text{Ħ}O) + 16\,\text{Ħ}O$ statt $3\,(Fe_2O_3\,.\,C_4\,\text{Ħ}_3\,O_3) + 2\,Fe_2\,\text{Ȼ}l_3 + (Fe_2\,O_3\,.\,\text{Ħ}O) + 16\,\text{Ħ}O$.

Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel in der dritten Abtheilung des zweiten Bandes der zweiten Auflage des Handwörterbuchs der Chemie.

Professor Dr. Bolley in Zürich	bezeichnet:	*By.*
Professor Dr. Buff in Giessen	»	*B.*
Professor Dr. von Fehling in Stuttgart	»	*Fe.*
Professor Dr. von Gorup-Besanez in Erlangen	»	*G.-B.*
Dr. Grimm in Offenbach	»	*Gr.*
Dr. Gurlt in Bonn	»	*G.*
Dr. Henneberg in Weende	»	*H.*
Professor Dr. Holtzmann in Stuttgart	»	*Hz.*
Professor Dr. Kenngott in Zürich	»	*K.*
Professor Dr. H. Kolbe in Marburg	»	*H. K.*
Medicinalrath Dr. Mohr in Coblenz	»	*Mr.*
Professor Dr. Strecker in Tübingen	»	*A. S.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	*Wp.*
Obermed.-Rath Prof. Dr. Wöhler in Göttingen	»	*Wr.*
Adjunct Dr. Zöller in München	»	*Z.*





